

Thermisch induzierte Strukturveränderungen elektrogesponnener Nanofasern und deren Auswirkungen in ausgewählten Anwendungen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Doctor rerum naturalium)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Daniel Placke
aus Haan

Marburg 2007

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am _____

Erstgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 2007

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Theoretischer Teil	5
2.1. Elektrospinnen von Nanofasern	5
2.2. Anwendung elektrogewebener Fasern	10
2.3. Mechanische Eigenschaften von Polymeren	11
2.4 Benetzung und Oberflächenenergie	14
2.4.1 Oberflächenenergie und -spannung	14
2.4.2 Benetzung	15
2.4.3 Lotuseffekt	17
3. Strukturveränderungen von Nanofasern bei erhöhten Temperaturen.....	19
3.1. Rayleigh-Instabilitäten.....	19
3.2. Rayleigh-Instabilitäten an elektrogewebenen Nanofasern.....	23
3.2.1. Zerfall von Polystyrol-Nanofasern.....	23
3.2.2. Zerfall von Poly-L-lactid-Nanofasern.....	29
3.2.3. Zerfall von Polyamid 6-Nanofasern.....	30
3.3. Koaleszenz von Nanofasern	38
4. Anwendung von Nanofasern zur Verstärkung von Polymeren	42
4.1. Verstärkung von Polymeren	42
4.2. Herstellung der Nanofasern	46
4.3 Mechanische Eigenschaften von Nanofaservliesen	52
4.4 Intrinsische Ordnung elektrogewebener Nanofasern	58
4.5 Verwendung von Nanofaservliesen zur mechanischen Verstärkung	62
4.6 Erzeugung einzelner Nanofasern und deren Einbringung in eine Matrix	64
4.6.1 Faservereinzelung während des Elektrospinnens.....	65
4.6.2 Zerkleinern und Schneiden von Nanofasern	70
4.6.3 Einbringen von geschnittenen Nanofasern in eine Matrix	75
4.6.4 Mechanische Eigenschaften einer Ultramid 1C-Matrix mit 3 % PA 6/6T-Nanofasern	76
4.7 Zerkleinern von Nanofaservliesen beim Einarbeiten in eine Matrix	79

4.7.1 Einbringen von Nanofasern durch Extrudieren mit einem Matrixmaterial	80
4.7.2 Tränken von Nanofaservliesen mit Matrixlösung	82
4.7.3 Einarbeitung getränkter Faservliese in eine Ultramid 1C-Matrix	84
4.7.4 Mechanische Eigenschaften einer Ultramid 1C-Matrix mit 3 % modifizierten PES -Nanofasern	85
5. Weitere Anwendungen elektrogesponnener Nanofasern	87
5.1 Anwendung von Nanofasern in Brennstoffzellen	87
5.1.1 Aufbau und Funktionsweise einer Brennstoffzelle	87
5.1.2 Verwendung elektrogesponnener Fasern in Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen	89
5.2 Oberflächenmodifizierung mit elektrogesponnenen Nanofasern	93
5.2.1 Eigenschaften der unbehandelten Oberflächen	94
5.2.2 Eigenschaften der besponnenen Oberflächen vor und nach dem Tempern	96
5.2.3 Kontaktwinkel an den verschiedenen Oberflächen	99
6. Experimentalteil	104
6.1. Verwendete Chemikalien	104
6.1.1 Polymere	104
6.1.2 Lösungsmittel	105
6.1.3 Sonstige Chemikalien	105
6.1.4 Sonstige Materialien	105
6.2 Probenpräparation und Versuchsdurchführung	106
6.2.1 Elektrosponnen von Nanofasern	106
6.2.2 Herstellung von Filmen	112
6.2.3 Tempern der Faserproben	112
6.2.4 Konstruktion des Doppelrollenaufbaus	113
6.3. Messverfahren und -geräte	114
6.3.1 optische Mikroskopie	114
6.3.2 Fluoreszenzmikroskopie	114
6.3.3 Elektronenmikroskopie	114
6.3.4 Kontaktwinkelmessungen	115
6.3.5 DSC	115
6.3.6 Röntgenbeugung	115

6.3.7 AFM	116
6.3.8 Zug-Dehnungsmessungen	116
7. Zusammenfassung	117
8. Literaturverzeichnis	121
9. Abkürzungsverzeichnis	125
10. Danksagung	126

1. Einleitung und Motivation

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit ausgewählten Eigenschaften elektrogesponnener Nanofasern und deren Anwendungen. Sie gliedert sich somit in das aktuelle Forschungsgebiet der Nanotechnologie ein. Die Nanotechnologie gilt als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts. Allgemein versteht man unter Nanotechnologie die Herstellung oder Manipulation von Strukturen, deren Größe oder deren Fertigungsgenauigkeit unter 100 nm liegt [1].

Richard Feynman formulierte in seinem berühmten Vortrag "There's plenty of room at the bottom" [2] bereits 1959 als einer der ersten eine konkrete Vision von der Herstellung und Beobachtung von Strukturen im Nanomaßstab. So berechnete er beispielsweise, dass es theoretisch leicht möglich wäre, alle 24 Bände der Encyclopaedia Britannica auf der Fläche eines Stecknadelkopfes zu speichern, wenn man sie um den Faktor 25 000 verkleinert. Um solch kleine Seiten herstellen zu können, bräuchte man "lediglich" Partikel mit einem Durchmesser von 8 nm. Im Falle eines Metalls enthält ein Partikel von 8 nm Durchmesser schätzungsweise noch um die 1000 Atome. Feynman zufolge sollten sich solche Partikel durch Weiterentwicklung bekannter lithographischer Methoden relativ leicht herstellen lassen, zudem wäre ein daraus geschriebener "Text" selbst mit den damals existierenden Elektronenmikroskopen problemlos lesbar gewesen. Partikel dieser Größe lassen sich heutzutage in der Tat relativ leicht herstellen, wenn auch auf anderem Wege als Feynman vorgeschlagen hatte.

Doch auch damals gab es bereits verschiedene Materialien und Anwendungen, die man nach heutiger Definition als Nanotechnologie bezeichnen würde, z.B. die Verstärkung von Kautschuk durch Ruß. Kolloide wie z.B. die leuchtend roten Gold-Kolloide waren bereits den Alchemisten des 18. Jahrhunderts bekannt. Eine genaue Untersuchung solcher Strukturen war jedoch mangels geeigneter Methoden nicht möglich.

Ein erster wichtiger Schritt dazu war die Erfindung des Elektronenmikroskops in den 1930er Jahren, weitere Fortschritte wurden durch die Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch Binning und Rohrer [3] und des Rasterkraftmikroskops durch Binning und Quate [4] erzielt. Mit diesen Methoden

konnten Nanostrukturen erstmals direkt beobachtet werden, was eine völlig neue Ära der Beobachtung und Manipulation von Nanoobjekten eröffnete. Erst durch die Beobachtbarkeit war es überhaupt möglich, ein tieferes Verständnis vom Aufbau von Nanoobjekten und Ansätze zu einer gezielten Herstellung zu entwickeln.

Angetrieben von diesen Fortschritten in der Analytik gab es auch auf Seite der Materialwissenschaften zahlreiche neue Entdeckungen. So wurden 1985 von Smalley die Fullerene [5] und 1991 von Iijima erstmals die Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) [6] entdeckt. Letztere weisen einige spektakuläre Eigenschaften auf, die sich erheblich von denen des Ausgangsmaterials unterscheiden. So besitzen CNTs eine 1000 Mal höhere Wärmeleitfähigkeit als Kupfer und eine 150 Mal höhere Zugfestigkeit als Stahl. Das Auftreten solcher neuer Eigenschaften ist aus materialwissenschaftlicher Sicht einer der Hauptgründe sich für Nanotechnologie zu interessieren.

Die Unterschiede zu den bekannten makroskopischen Materialien haben größtenteils zwei Ursachen: Einerseits können im Nanomaßstab quantenmechanische Effekte zum Tragen kommen, die neue Eigenschaften bewirken, so z.B. die Farbigkeit von Nanopartikeln, die durch Plasmonenresonanz hervorgerufen wird.

Andererseits ist bei Nanomaterialien das Verhältnis von Oberflächen- zu Bulkatomen sehr hoch. Normalerweise ist die Zahl der Oberflächenatome vernachlässigbar klein gegenüber den Atomen im Inneren, so dass deren besondere Eigenschaften keinen spürbaren Einfluss auf die Eigenschaften des Gesamtmaterials haben. Bei hinreichend kleinen Strukturen gilt dies jedoch nicht mehr.

Die potentiellen Einsatzgebiete für die Nanotechnologie sind zahlreich. Gleich ob Medizin, Chemie oder Ingenieurwissenschaften, sämtliche Bereiche von Forschung und industrieller Produktion können von nanotechnologischen Errungenschaften profitieren. Potentielle Einsatzgebiete für CNTs liegen z.B. in der Elektronik und Halbleitertechnik, der Filtration und Desinfektion in der Wasseraufbereitung, der mechanischen Verstärkung oder im Einsatz als Aktuatoren oder Sensoren in der Nanoanalytik. Selbst der Aufbau von Weltraumliften mit "Tragseilen" aus Kohlenstoffnanoröhrchen oder der Bau von Nanorobotern aus CNTs wird diskutiert. Eine interessante und vielseitige Technik zur Herstellung von Nanostrukturen ist das Elektrosplennen. Es ermöglicht die Erzeugung dünner Fasern mit Durchmessern bis hinab zu einigen wenigen Nanometern. Obwohl das Verfahren bereits in den

Dreißiger Jahren entwickelt und patentiert wurde, geriet es zunächst weitgehend in Vergessenheit bis es Mitte der Neunziger Jahre von Reneker und seinen Mitarbeitern wieder entdeckt wurde [7-9]. Seitdem wurden zahlreiche und vielfältige Untersuchungen durchgeführt um neue Materialien elektrozuspinnen, die Faserdurchmesser und -morphologien zu optimieren und die Abscheidung der Fasern zu verändern. Im Gegensatz zu den meisten anderen nanotechnologischen Verfahren ist das Elektrosponnen sehr vielseitig einsetzbar. So lassen sich fast alle schmelz- oder löslichen Polymere zu Nanofasern spinnen, eine Vielzahl organischer oder anorganischer Substanzen lässt sich als Additive einspinnen und es lassen sich Fasern mit sehr unterschiedlichen Durchmessern und Morphologien herstellen. Die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten elektrogesponnener Nanofasern sind sehr vielfältig, was zahlreiche Veröffentlichungen zu dieser Thematik belegen [10,11].

Für viele Anwendungen ist es notwendig, dass die Nanofasern erhöhten Temperaturen standhalten. Beispiele dafür sind unter anderem die Filtration heißer Abgase, Anwendungen in der Mikro- oder Optoelektronik, die Erzeugung anorganischer Fasern aus Precursor-Materialien oder der Einsatz von Nanofasern zur Verstärkung von Polymeren. Es kann nun aber nicht vorausgesetzt werden, dass sich die Nanofasern analog zum Bulkmaterial oder makroskopischen Fasern verhalten. Von Metallnanodrähten ist z.B. bekannt, dass sie sich bereits bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes des Bulkmaterials zersetzen [12]. Daher ist es erstaunlich, dass es in der Literatur praktisch keine Arbeiten gibt, die das Verhalten elektrogesponnener Nanofasern bei erhöhten Temperaturen untersuchen.

Die vorliegende Arbeit soll sich daher mit diesem Themengebiet befassen. Im ersten Teil werden die Stabilität von Nanofasern und deren strukturelle Veränderungen bei Temperaturen oberhalb der Glas- bzw. Schmelztemperatur der verwendeten Polymere untersucht. Dabei werden die bei erhöhten Temperaturen ablaufenden Prozesse, insbesondere Rayleigh-Instabilitäten und Koaleszenz, sowie deren Auswirkungen auf die Eigenschaften und potentiellen Anwendungen der Nanofasern analysiert. Zudem wird der Mechanismus des Zerfalls mit den aus der Literatur bekannten Modellen verglichen.

Im zweiten Teil der Arbeit werden einige spezielle Anwendungen von Nanofasern bei denen thermische Belastungen der Fasern eine erhebliche Rolle spielen untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Anwendbarkeit von Nanofasern zur

mechanischen Verstärkung von Polymeren. Eine besondere Herausforderung hierbei ist es, eine homogene Verteilung der Fasern im zu verstärkenden Polymer zu erreichen.

Ebenfalls betrachtet werden Applikationen von elektrogesponnenen Nanofasern in Brennstoffzellen und in der Oberflächenmodifizierung. In allen Fällen ist neben der Untersuchung der Fasern auch die Herstellung der Fasern und die Optimierung der Spinnparameter ein wichtiger Teil der Aufgabenstellung.

2. Theoretischer Teil

2.1 Elektrosponnen von Nanofasern

Das Elektrosponnen ist eine Technik zur Erzeugung dünner Fasern mit Durchmessern bis hinab zu einigen Nanometern. Das Verfahren wurde bereits in den Dreißiger Jahren entwickelt und von Formhals in einer Serie von Patenten beschrieben [13-18], geriet jedoch schnell wieder in Vergessenheit. Bis Anfang der Neunziger Jahre, als das Thema von Reneker und seinen Mitarbeitern wieder entdeckt wurde, gab es nur vereinzelte Arbeiten über Elektrosponnen, z.B. von Baumgarten [19].

Die Anwendungspotentiale von elektrogesponnenen Nanofasern sind zahlreich, aktuell erforscht werden unter anderem Anwendungen in der Filtration [20,21], Tissue Engineering [22,23], Wundbehandlung [24], Katalyse, mechanischen Verstärkung [25,26], (militärische) Schutzkleidung [27,28], Nanoelektronik, Drug delivery und vielen weiteren.

Der schematische Aufbau einer typischen Elektrospinnapparatur ist in Abb. 1 gezeigt.

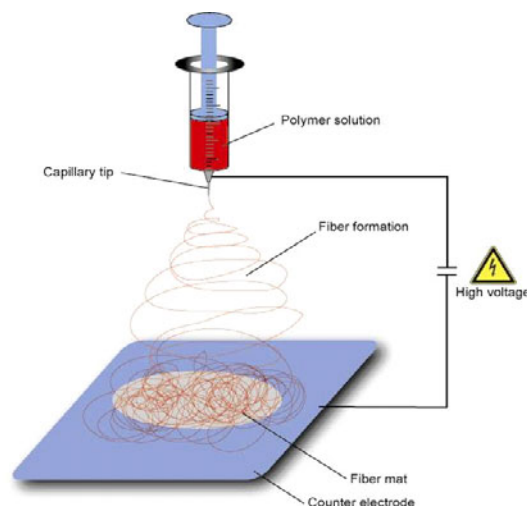


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Elektrospinnanlage [29]

In einem Vorratsgefäß, üblicherweise einer Spritze, befindet sich eine Polymerlösung oder in selteneren Fällen eine Polymerschmelze. Wird die Lösung durch eine metallische Kanüle aus der Spritze herausgedrückt, bildet sich an der Kanülenspitze ein hängender Tropfen aus. Zwischen der Kanülenspitze und einer im Abstand von üblicherweise 10 bis 20 cm angebrachten Gegenelektrode wird nun eine Hochspannung angelegt, die typischerweise in einer Größenordnung von 10 bis 40 kV liegt.

Durch Anlegen des Hochspannungsfeldes werden auf der Oberfläche des Tropfens Ladungen induziert, die sich elektrostatisch abstoßen. Dadurch wird eine Kraft erzeugt, die der Oberflächenspannung des Tropfens entgegenwirkt und eine Verformung des Tropfens bewirkt. Es bildet sich dabei ein so genannter Taylor-Konus aus (Abb. 2), benannt nach G. Taylor, der das Verhalten von Flüssigkeiten in elektrischen Feldern ausführlich untersucht hat [30].

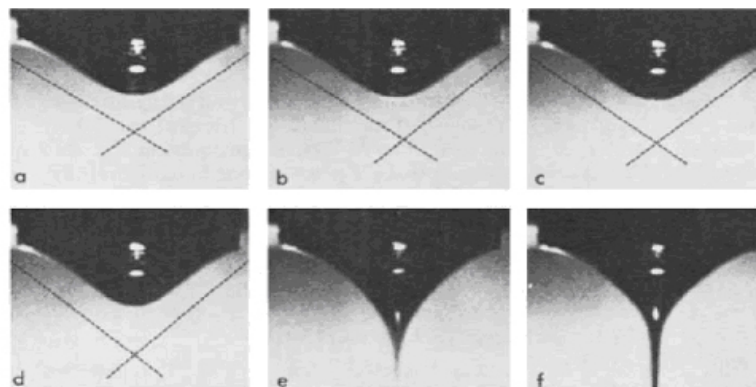


Abb. 2: Ausbildung des Taylor-Konus und Einsetzen des Jets [31]

Ab einem gewissen Grenzwert wird die verformende Kraft so groß, dass von der Spitze des Taylor-Konus ein dünner Flüssigkeitsstrahl (meist kurz als Jet bezeichnet) austritt, der in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt wird.

Besteht dieser Strahl aus niedermolekularen Substanzen wie z.B. Wasser, zerfällt er auf dem Weg zur Gegenelektrode in Tropfen. Dies wird verursacht durch die so genannte Rayleigh-Instabilität, deren Triebkraft die Minimierung der Oberflächenenergie ist. Eine ausführlichere Betrachtung dieses Phänomens erfolgt

in Abschnitt 3.1.

Enthält der Jet jedoch Polymere und existieren in der Lösung oder Schmelze Verschlaufungen der Polymerketten miteinander (ein so genanntes Entanglement), wirken diese Wechselwirkungen dem Zerfall des Jet entgegen und halten ihn zusammen. Auf dem Weg des Jets zur Gegenelektrode verdampft das Lösungsmittel, so dass feste Polymerfasern auf der Gegenelektrode abgeschieden werden. Im Falle einer Polymerschmelze kühlt der Jet unterwegs ab und die Schmelze erstarrt.

Ein polymerhaltiger Jet unterliegt ebenfalls Instabilitäten. Die Rayleigh Instabilität wird zwar durch das Kettenentanglement unterdrückt, sind diese Wechselwirkungen zwischen den Ketten jedoch schwach, kann die Rayleigh Instabilität teilweise zum Tragen kommen. In diesem Falle können die Fasern beispielsweise Undulationen im Faserdurchmesser enthalten oder es bilden sich tropfen- oder spindelförmige Verdickungen entlang der Fasern, so genannte Beads (Abb. 3).

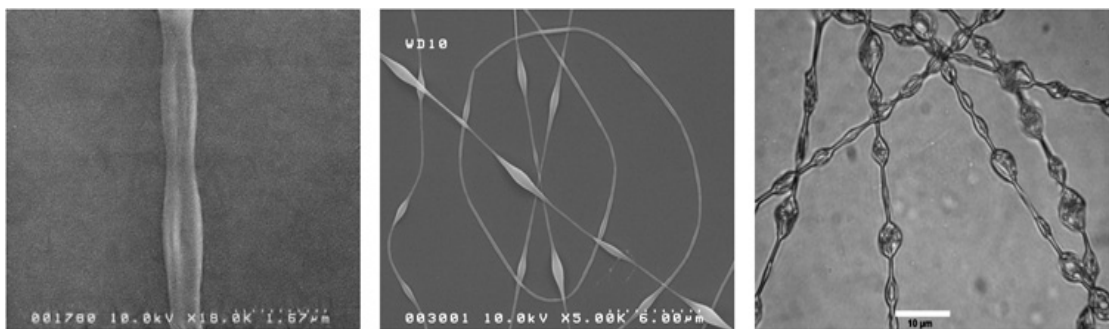


Abb. 3: Beispiele für verschiedene Fasermorphologien

Ebenfalls zur Ausbildung von Beads kann die axisymmetrische Instabilität [32] führen, welche durch die Oberflächenladung des Jets hervorgerufen wird. Die Ladungen auf der Oberfläche des Jets stoßen sich gegenseitig ab, da diese abstoßenden Kräfte jedoch alle entlang der Längsachse des Jets wirken, heben sie sich gegenseitig auf. Kommt es nun Durchmesserschwankungen entlang des Jets resultiert eine Kraft, welche die Bildung von Durchmesserundulationen entlang der Faserachse unterstützt.

Die wichtigste auf den Jet wirkenden Instabilität ist die so genannte bending instability [31]. Sie wird ebenfalls durch die Oberflächenladungen des Jets verursacht, wirkt jedoch senkrecht zur Längsachse des Jets. Kommt es entlang der zunächst linearen Trajektorie des Jets zu einer lateralen Auslenkung, so entfernen

sich die Ladungen auf der Oberfläche voneinander und es resultiert eine Kraft in Richtung dieser Auslenkung. Sie wird dadurch verstärkt und wächst an, so dass sich eine spiralförmige Flugbahn des Jets ergibt (Abb. 4).

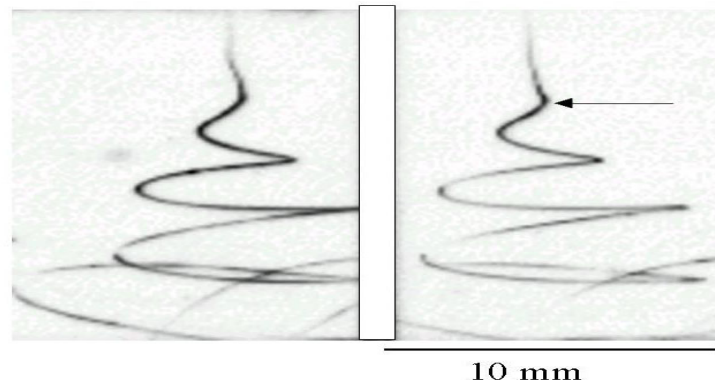


Abb. 4: bending instability [31]

Da die Bewegung des Jets extrem schnell erfolgt, ist sie nur mit Hochgeschwindigkeitskameras zu beobachten, mit bloßem Auge ist das Bending des Jets nicht von einer Aufspaltung des Jets zu unterscheiden [31].

Die Trajektorie des Jets wird durch die bending instability sehr viel länger als es bei einem gradlinigen Verlauf der Fall wäre, der Jet bekommt also mehr Zeit zur Evaporation des Lösemittels, zudem bewirken die auftretenden Kräfte eine Verstreckung und dadurch eine Verdünnung des Jets. Die nichtlineare Flugbahn des Jets bewirkt zudem, dass sich die Fasern nicht alle auf einem Punkt abscheiden sondern auf einer Fläche, deren Größe abhängig vom Abstand zwischen den Elektroden ist. Je größer der Abstand, desto größer wird der Radius der spiralförmigen Bewegung des Jets und desto größer ist die Fläche beim Auftreffen des Jets auf die Gegenelektrode.

Ob sich eine Polymerlösung tatsächlich zu Nanofasern verspinnen lässt, hängt von einer Vielzahl an Faktoren ab, insbesondere von der verwendeten Spannung, der Leitfähigkeit der Lösung und der Entanglementdichte der Polymerketten. Diese Parameter wiederum sind abhängig von der chemischen Natur des Polymers, seinem Molekulargewicht, dem verwendeten Lösungsmittel, der Konzentration, den Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit), und vielen weiteren [33].

Die exakten Auswirkungen von Veränderungen einzelner Parameter lassen sich nicht immer vorhersagen. Beispielsweise kann man zwar davon ausgehen, dass

geringere Lösungskonzentrationen typischerweise dünnere Fasern liefern, ob sich bei geringeren Konzentrationen allerdings überhaupt noch (beadfreie) Fasern erzeugen lassen muss jedoch experimentell ermittelt werden.

Ähnlich vielfältig wie die zu berücksichtigenden Parameter sind auch die zugänglichen Faserdurchmesser und -morphologien. Die erreichbaren Durchmesser der Fasern reichen von 3 nm [34] bis hin zu 25 µm beim Elektrospinnen von Polymerschmelzen [35].

Außer glatten Fasern und Fasern mit Beads können auch poröse Fasern erzeugt werden, z. B. Poly-L-lactid-Fasern [36]. Die Porosität wird dabei wahrscheinlich durch Entmischungsprozesse lösungsmittelreicher und -armer Regionen innerhalb des Jets verursacht. Durch Variation der Luftfeuchtigkeit (über so genannte breath figures [37]) oder durch Nachbehandlung der Fasern (z.B. durch Quellung [38]) lassen sich auch gezielt poröse Fasern erzeugen.

Neben reinen Polymerlösungen können auch Mischungen versponnen werden oder Lösungen die Additive enthalten wie z.B. Nanopartikel, Salze, Farbstoffe, Medikamente und zahlreiche andere organische oder anorganische Substanzen. Diese Zusätze beeinflussen auch den Spinnprozess. So erhöht beispielsweise die Zugabe von Salzen die Leitfähigkeit der Lösung und trägt dadurch dazu bei, die Bildung von Beads zu unterdrücken.

Die Abscheidung der Nanofasern erfolgt üblicherweise auf einem Substrat wie z.B. Aluminiumfolie. Durch die Auslenkung des Jets während des Fluges, vor allem durch die bending instability, werden die Fasern bei Auftreffen auf das Substrat in zufälliger Orientierung abgeschieden. Durch Verwendung rotierender Gegenelektroden lässt sich bei hinreichend hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten eine orientierte Abscheidung der Fasern entlang der Drehrichtung erreichen. Auch durch spezielle Formen der Gegenelektrode wie z.B. die Rahmenform [39], strukturierter Goldelektroden [40] und eine Vielzahl weiterer Methoden [10] lässt sich eine Orientierung der Fasern erzielen.

2.2 Anwendungen elektrogesponnener Fasern

Elektrogesponnene Nanofasern weisen eine Reihe besonderer Eigenschaften auf, die sich von denen des Bulkmaterials unterscheiden. Zum einen besitzen die Nanofaservliese besondere Eigenschaften, die im Wesentlichen auf der Form und Strukturgröße des Fasermaterials beruhen. So enthält ein Nanofaservlies beispielsweise sehr kleine Poren, die sich hervorragend zur Filtration von Partikeln eignen. Für das Tissue Engineering konnte gezeigt werden, dass diese Strukturgröße eines Nanofaservlieses besonders geeignet für die Besiedlung mit Zellen und deren Wachstum ist [29]. Gleichzeitig besitzt das Material eine extrem hohe innere Oberfläche und eine Porosität von bis zu ca. 95%. Dies ist unter anderem in der Katalyse oder Wirkstofffreisetzung von Interesse.

Auch einzelne Nanofasern weisen oftmals Eigenschaften auf, die sich vom Ausgangsmaterial unterscheiden. So konnten Dersch et al. zeigen, dass elektrogesponnene PA 6-Nanofasern eine erheblich geringere Kristallinität besitzen als das Bulkmaterial [39]. Grund dafür ist die extrem schnelle Strukturbildung während des Elektrospinnvorgangs, welche die Kristallisation weitgehend unterdrückt.

Andererseits kann die Verstreckung des Jets während des Spinnvorgangs auch zu einer Orientierung der Ketten [41] bzw. Kristallstruktur [42] in Richtung der Faserachse führen, in anderen Fällen passiert dies jedoch nicht [39]. Vancso et al. stellten fest, dass das E-Modul von orientierten PAN-Nanofasern bis zu 15 Mal höher ist als das des Bulkmaterials [43]. Sie vermuten, dass dies auf eine bessere Ausrichtung der Molekülketten innerhalb der Fasern zurückzuführen ist. Dies ist insbesondere für die mechanischen Verstärkung von Bedeutung.

2.3 Mechanische Eigenschaften von Polymeren

Die mechanischen Eigenschaften verschiedener Polymere sind ähnlich vielfältig wie ihre chemischen Strukturen. Die Spanne reicht von harten und spröden Materialien wie z.B. Plexiglas bis hin zu elastischen, weichen Polymeren wie z.B. Gummi.

Die wichtigste Methode zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren sind Zug-Dehnungsmessungen. Dabei wird ein meist hantelförmiger Probenkörper in zwei Klemmen eingespannt, auseinander gezogen und dabei kontinuierlich Zugkraft und Auslenkung der Probe gemessen. Die absoluten Messwerte werden üblicherweise in die normierten Größen Spannung und Dehnung umgerechnet. Die Dehnung ϵ bezeichnet die Auslenkung der Probe bezogen auf ihre ursprüngliche Länge. Die Spannung σ wird berechnet aus der Zugkraft geteilt durch die kleinste Querschnittsfläche der Probe. Trägt man diese Werte gegeneinander auf, erhält man ein Zug-Dehnungsdiagramm. Abb. 5 zeigt drei für Polymere typische Beispiele solcher Kurven.

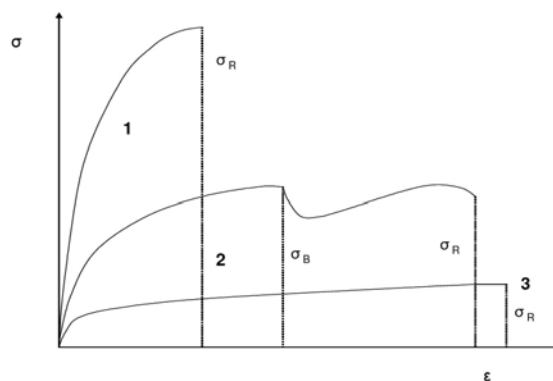


Abb. 5: typische Zug-Dehnungskurven verschiedener Polymere [44]

Kurve 1 zeigt das typische Verhalten eines Duromers, zu dieser Klasse zählen beispielsweise Epoxidharze oder Bakelit, aber auch einige harte Thermoplaste wie z.B. PMMA. Die Zugspannung steigt steil an und die Probe reißt bereits bei geringer Dehnung. Das Material ist also hart und spröde, ähnlich wie Metalle. Die Spannung bei der die Probe reißt, bezeichnet man als Reißfestigkeit σ_R , die Dehnung an diesem Punkt als Reißdehnung ϵ_R . Im linearen Anfangsbereich der Kurve findet

nur eine reversible Verstreckung der Probe statt. Hier gilt das Hooksche Gesetz $\sigma = E \epsilon$, wobei E das Elastizitätsmodul (auch kurz E-Modul oder Young-Modul genannt) des Probenkörpers ist. Den Punkt der Kurve, an dem der lineare in den nicht-linearen Bereich übergeht, bezeichnet man als Proportionalitätsgrenze, ab diesem Punkt wird die Deformation der Probe auch nach Entlastung nicht wieder vollständig zurückgebildet.

In Kurve 2 ist das typische Verhalten eines zähen, thermoplastischen Polymers gezeigt, dazu zählen typischerweise Materialien wie Polyolefine, Polyamide oder PET. Die Kurve verläuft zunächst ähnlich wie Kurve 1, ab einem gewissen Punkt steigt die Zugkraft jedoch nicht mehr an, sondern bleibt konstant oder nimmt sogar ab: Das Material beginnt zu fließen. Dabei brechen die Van-der-Waals-Bindungen zwischen den Kettensegmenten, die Segmente können sich relativ zueinander bewegen und die Makromoleküle richten sich in Zugrichtung neu aus. Dieser Punkt wird auch als Fließpunkt bezeichnet, die Spannung an diesem Punkt bezeichnet man als Zugfestigkeit σ_y . Ist die Neuordnung der Makromoleküle abgeschlossen, nimmt die Zugspannung wieder zu bis das Material reißt.

Kurve 3 zeigt den Verlauf des Zug-Dehnungsdiagramms eines Elastomers, also eines Gummis oder Kautschuks, aber auch einiger Thermoplasten mit hohen Anteilen an Weichmachern, wie z.B. Weich-PVC. Diese Materialien weisen bereits bei geringen Zugkräften hohe Dehnungen auf. Hier gibt es keine Fließgrenze, sondern die Ketten beginnen sofort sich in Zugrichtung anzuordnen. Die Kurve verläuft dabei im Gegensatz zum Fließbereich eines zähen Polymer leicht ansteigend, da mit steigender Kettenausrichtung eine zunehmende Versteifung des Materials stattfindet.

Die typischen Kenngrößen zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften eines Polymers, z.B. Reißdehnung und E-Modul, sind keine stoffspezifischen Absolutgrößen, sondern hängen von den Umgebungs- und Versuchsbedingungen ab. Elastomere beispielsweise zeigen bei Raumtemperatur das in Kurve 3 beschriebene typische elastische Verhalten, da ihre Glasübergangstemperatur deutlich unter der Raumtemperatur liegt. Senkt man die Umgebungstemperatur jedoch unter die Glasübergangstemperatur ab, werden sie starr oder spröde. Umgekehrt weisen die meisten Polymere Temperaturbereiche auf, in den sie sich elastisch verhalten. Generell gilt, dass mit steigender Temperatur die Kettenbeweglichkeit zunimmt und das Young-Modul daher sinkt.

Auch zahlreiche andere Parameter wie die Luftfeuchtigkeit (wichtig z.B. bei hygroskopischen Polymeren wie Polyamiden) oder die thermische Vorgeschichte des Polymers (da es die Kristallinität beeinflusst) können bei ansonsten gleichem Material zu unterschiedlichen Zug-Dehnungskurven führen. Auch die Versuchsbedingungen der Messung selbst haben einen direkten Einfluss auf die gemessenen Werte. Bei sehr hohen Verstreckraten hat das Material kaum Zeit auf die einwirkenden Kräfte zu reagieren, die Zug-Dehnungskurve steigt steil an und die Probe reißt bereits bei geringer Dehnung. Eine langsamere Verstreckung der Probenkörper erlaubt in größeren Masse eine Umorientierung der Ketten, man erhält dabei dann ein geringeres Modul und eine höhere Zugdehnung. Sämtliche Kenngrößen für die mechanischen Eigenschaften lassen sich aus diesen Gründen nur unter Kenntnis der Versuchsbedingungen oder unter definierten Standardbedingungen sinnvoll angeben.

In vielen praktischen Anwendungen werden die mechanischen Eigenschaften von Polymeren durch Verstärkung mit Fasern oder Partikeln optimiert. Die Methoden und Prinzipien der mechanischen Verstärkung von Polymeren werden im entsprechenden Abschnitt 4.1 vorgestellt.

2.4 Benetzung und Oberflächenenergie

2.4.1 Oberflächenenergie und -spannung

Ein Teil dieser Arbeit soll sich mit der Modifizierung von Oberflächen befassen. Dabei spielen die Benetzbarkeit und die Oberflächenenergie eine entscheidende Rolle.

In einem Kristall sind die Atome im Inneren des Kristallgitters (die so genannten Bulkatome) vollständig und gleichmäßig von den anderen Atomen des Kristallgitters umgeben. Die Atome an der Oberfläche besitzen jedoch weniger Nachbaratome und weisen daher ungesättigte Bindungsstellen auf. Durch diese ungesättigten Bindungen unterscheiden sich die Oberflächenatome chemisch deutlich von denen im Bulk.

In anderen makroskopischen Objekten wie z.B. Flüssigkeitstropfen treten ähnliche Effekte auf, statt ungesättigter kovalenter oder ionischer Bindungen fehlen den Oberflächenatomen dort z.B. Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Der Bindungsmangel verursacht eine Energiedifferenz zwischen Oberflächen- und Bulk molekülen bzw. -atomen. Summiert man diese über die gesamte Oberfläche auf so erhält man die Oberflächenenergie. Um aus den Bulk atomen eine Oberfläche zu formen, muss aufgrund dieser Oberflächenenergie Arbeit aufgewendet werden. Die dazu notwendige Arbeit pro Flächeneinheit bezeichnet man als Oberflächenspannung.

In makroskopischen Objekten befindet sich üblicherweise die überwältigende Mehrheit aller Atome bzw. Moleküle im Inneren, die Anzahl der Oberflächenatome ist dem gegenüber vernachlässigbar gering. Bei Nanostrukturen können sich die Verhältnisse soweit ändern, dass die Mehrheit oder zumindest ein nennenswerter Anteil der Teilchen sich an der Oberfläche befindet.

2.4.2 Benetzung

Bringt man einen Flüssigkeitstropfen auf ein festes Substrat, so bildet sich an der Grenzfläche zwischen Substrat, Flüssigkeit und Luft ein so genannter Kontaktwinkel aus. Je nachdem wie gut eine Flüssigkeit die Oberfläche benetzt liegt dieser zwischen 0° und 180° . Die verschiedenen Benetzungszustände sind in Abb. 6 gezeigt.

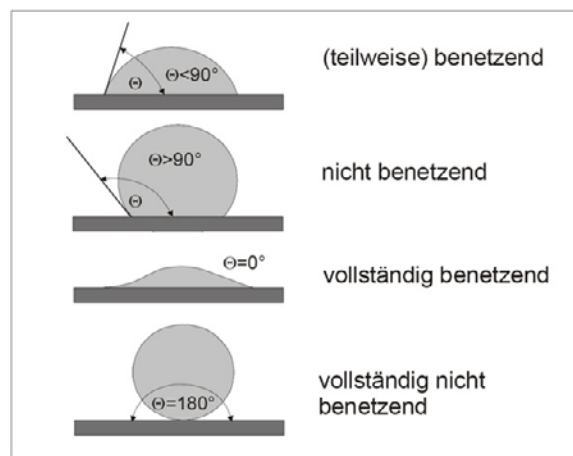


Abb. 6: Benetzungszustände bei verschiedenen Kontaktwinkeln [45]

Bei Kontaktwinkeln über 90° liegt eine Nichtbenetzung vor, Kontaktwinkel unter 90° bezeichnet man dementsprechend als benetzend. Die Extremfälle der vollständigen Benetzung bzw. Nichtbenetzung liegen bei Kontaktwinkeln von 0° bzw. 180° vor.

Welcher Kontaktwinkel sich ausbildet, hängt von den beteiligten Oberflächen- und Grenzflächenspannungen ab. Bei einer Flüssigkeit mit hoher Oberflächenspannung muss viel Arbeit aufgewendet werden, um die Oberfläche zu vergrößern, eine Benetzung findet daher im Normalfall nicht statt.

Bei geringeren Oberflächenspannungen ist auch die Benetzungsarbeit kleiner. Auf einem Substrat mit hoher Oberflächenenergie kann die nötige Arbeit dadurch überkompensiert werden, dass der sich bildende Flüssigkeitsfilm eine geringere Oberflächenenergie besitzt als die Substratoberfläche selbst. Ist dies der Fall, wird das Substrat benetzt. Flüssigkeiten besitzen üblicherweise eine hohe Oberflächenspannung, wenn innerhalb der Flüssigkeit nicht nur Van-der-Waals-

Kräfte, sondern auch auch stärkere Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Bindungen auftreten. Fehlen diese, hat die Flüssigkeit nur eine geringe Oberflächenspannung.

Den Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel θ und den beteiligten Oberflächenspannungen beschreibt die Young-Gleichung:

$$\gamma_{s,v} = \gamma_{s,l} + \gamma_{l,v} \cos \theta$$

dabei sind $\gamma_{s,v}$ und $\gamma_{l,v}$ die Oberflächenspannungen des Substrats bzw. der Flüssigkeit und $\gamma_{s,l}$ die Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit.

2.4.3 Lotuseffekt

Der so genannte Lotuseffekt wurde 1997 von W. Barthlott und C. Neinhuis entdeckt [46]. Sie stellten fest, dass die Blätter der Lotuspflanze (sowie auch zahlreicher anderer Pflanzen) eine besondere Struktur aufweisen, die den Blättern eine superhydrophobe Oberfläche verleiht.

Die Oberfläche eines Lotusblattes besitzt 5 bis 10 μm hohe Noppen, die 10 bis 15 μm voneinander entfernt und mit epikutikularen Wachskristallen besetzt sind (Abb. 7).

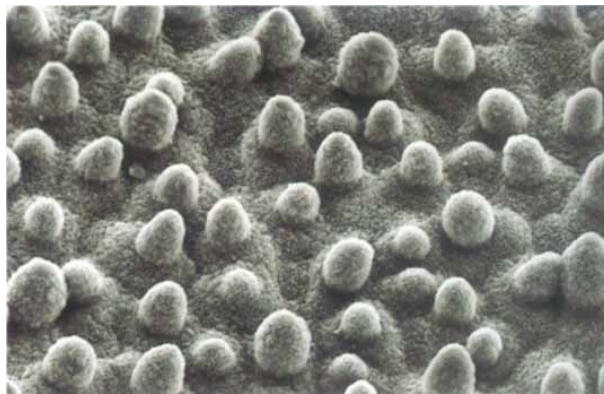


Abb. 7: SEM-Aufnahme der Oberfläche eines Lotusblattes [47]

Bringt man nun einen Wassertropfen auf die Oberfläche, berührt der Tropfen das Blatt lediglich an wenigen Kontaktpunkten die an der Oberfläche der Noppen liegen. Es gibt also keine geschlossene Kontaktfläche zwischen Tropfen und Blatt. Dadurch werden die anziehenden Wechselwirkungen zwischen Substrat und Tropfen minimiert. Mit Hilfe dieser Struktur können Kontaktwinkel von bis zu 160° erreicht werden. Dies ist deutlich mehr, als auf glatten Oberflächen erreichbar ist.

Der hohe Kontaktwinkel bewirkt einen Selbstreinigungseffekt der Oberfläche, da abrollende Tropfen auf dem Blatt befindliche Verunreinigungen aufnehmen und abtransportieren, während abgleitende Tropfen diese nur zur Seite schieben. Durch diese Selbstreinigung wird die Gefahr des Bewuchses der Blätter mit Pilzen, Algen oder anderen Mikroorganismen reduziert. Auch zahlreiche andere Pflanzen weisen

ähnliche superhydrophobe Oberflächenstrukturen auf, so besitzt z.B. Kohl eine komplexe dreidimensionale Schicht epikutikularer Wachskristalle (Abb. 8).

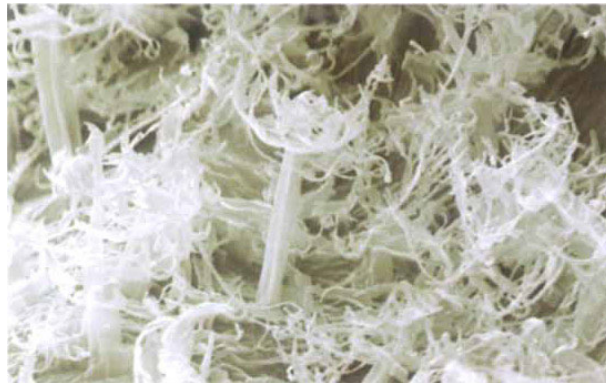


Abb. 8: SEM-Aufnahme der Oberfläche eines Kohlblattes [47]

Seit Entdeckung dieses Effektes gibt es intensive Anstrengungen, solche Strukturen künstlich nachzubilden. Mittlerweile ist es auch in zahlreichen Fällen gelungen eine Superhydrophobisierung von Oberflächen zu erreichen. Anwendungen sind z.B. Dachziegel, Lacke, Fassadenfarbe oder Glasbeschichtungen. Zur Nachahmung des Lotuseffekts kommt dabei in vielen Fällen Nanotechnologie zum Einsatz, z.B. hydrophobe Nanopartikel zur Versiegelung von Autoscheiben.

Auch elektrogesponnene Nanofasern sind bereits zum Erreichen eines superhydrophoben Effektes verwendet worden [48]. Dabei konnten gezeigt werden, dass die Oberfläche einer beadhaltigen Nanofasermatte Kontaktwinkel von bis zu 160° ermöglicht.

3. Strukturveränderungen von Nanofasern bei erhöhten Temperaturen

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Stabilität elektrogesponnener Nanofasern bei erhöhten Temperaturen untersucht und welche Strukturveränderungen die Nanofasern beim Tempern durchlaufen. Da es in der Literatur keine Arbeiten gibt, die dies systematisch untersuchen, sollen zunächst die aus der Literatur bekannten Aussagen zum Zerfall flüssiger, aber auch fester Fäden vorgestellt werden um zu verstehen, welche Strukturveränderungen bei erhöhten Temperaturen zu erwarten sind. Der wichtigste Mechanismus zur Beschreibung solcher Zerfallsvorgänge ist die so genannte Rayleigh-Instabilität.

3.1 Rayleigh-Instabilitäten

Wird ein zylindrischer Wasserstrahl aus einer Düse in die Luft geschossen, so zerfällt er in einzelne Tropfen (Abb. 9). Dieses Phänomen wurde bereits 1873 von Plateau beschrieben [49] der als Erster erkannte, dass die Triebkraft des Zerfalls die Minimierung der Oberflächenenergie ist.



Abb. 9: Durch Rayleigh-Instabilitäten zerfallender Wasserstrahl

Lord Rayleigh entwickelte zur Beschreibung dieses Phänomens ein hydrodynamisches Modell [50]. Er nimmt dabei an, dass der Zerfall durch eine beliebig geringe Störung ausgelöst wird, die den zylindrischen Durchmesser des Flüssigkeitsfadens durch äußere Einflüsse deformiert. Sein Modell geht von einer sinusförmigen Störung mit einer gegebenen Wellenlänge λ aus. Anhand dieses Modells konnte er zeigen, dass der Jet instabil gegenüber Störungen mit einer Wellenlänge von $\lambda > 2 \pi r$ ist. Eine solche Störung führt zu einer Verringerung der Oberflächenenergie, die Störung wird daher verstärkt und wächst an, bis der Faden vollständig in einzelne Tropfen zerfallen ist. Die Störung mit der maximalen Wachstumsrate, die genähert auch als die dominierende und einzige Störung angesehen werden, führt Rayleighs Berechnungen zufolge zu Tropfen mit ca. 140 % des Fadendurchmessers. In der Praxis sind nicht sämtliche Tropfen gleichmäßig groß, sondern es ergeben sich erhebliche Schwankungen. Im statistischen Mittel werden jedoch den Berechnungen entsprechende Werte erhalten.

Diese ersten Berechnungen basieren auf einem stark vereinfachten Modell, so vernachlässigte Rayleigh unter anderen Einflüsse des Umgebungsfluids, der Viskosität des Flüssigkeitsfadens und der Gravitation. In späteren Berechnungen konnte Rayleigh zeigen, dass für den Fall eines unviskosen Jets in einem viskosen Medium qualitativ der gleiche Mechanismus gilt, es sich jedoch andere maximale Wachstumsraten und dadurch auch abweichende Tropfendurchmesser ergeben [51]. Tomotika errechnete, dass für den Zerfall eines Flüssigkeitsstrahls der von einer viskoserer Flüssigkeit umgeben ist, ebenfalls derselbe Mechanismus gilt [52], jedoch mit wiederum anderen Tropfendurchmessern. In all diesen Fällen liegen die zu erwartenden Tropfendurchmesser in der Größenordnung des Durchmessers des ursprünglichen Flüssigkeitsfadens.

Taylor berücksichtigte in seinen Berechnungen erstmals die aus der relativen Bewegung von Faden und Umgebungsgas (oft einfach als Wind bezeichnet) resultierenden Kräfte [53] und konnte zeigen, dass sich der Mechanismus des Zerfalls dadurch unter gewissen Umständen ändert. Treten sehr hohe Windkräfte auf, entstehen an der Oberfläche des Fadens Tröpfchen, die sehr viel kleiner sind als der Durchmesser des Fadens. Der Flüssigkeitsstrahl wird dabei komplett in feine Tröpfchen versprüht. Diesen Zerfall bezeichnet man als Atomisierung. Generell unterscheidet man zwischen vier verschiedenen Regimen, denen der Zerfall eines Flüssigkeitsstrahls je nach Ausgangsbedingungen unterliegen kann (Abb. 10).

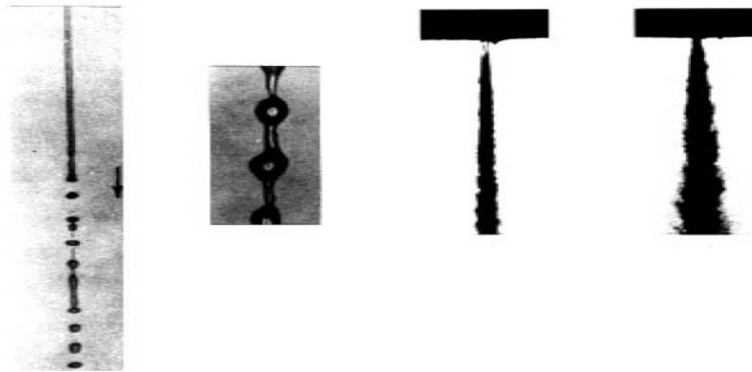


Abb. 10: Die vier wichtigsten Zerfallsmoden eines Flüssigkeitsstrahls [54]

Das erste Regime ist die bereits bekannte Rayleigh Instabilität, das 4. Regime die Atomisierung. Daneben existieren noch das so genannte 1. und 2. windinduzierte Regime. Wie der Name nahelegt, wird der Zerfall in diesen Regimen ebenfalls durch Windkräfte beeinflusst, im Unterschied zur Atomisierung spielen diese dabei aber nicht die alleinige Hauptrolle.

Der Zerfall von Flüssigkeitsfäden wird bis zum heutigen Tage sowohl experimentell als auch theoretisch ausführlich untersucht, was nicht nur für die Grundlagenforschung, sondern auch für zahlreiche Anwendungen von entscheidender Bedeutung ist. Trotz der intensiven Forschungsarbeiten gibt es auf diesem Gebiet jedoch noch viele nicht vollständig geklärte Fragen. Die erwähnten vier Regime beispielsweise betrachten streng genommen nur den Fall eines Flüssigkeitsstrahls der durch eine zylindrische Düse in ein unbewegtes Gas austritt. Selbst für diesen speziellen Fall werden die Berechnungen bereits sehr komplex wenn man nur die wichtigsten Parameter wie Viskosität, Dichte und Geschwindigkeiten des Flüssigkeitsfadens bzw. seiner Umgebung berücksichtigt. Andere Parameter wie die Geometrie der Düse und das daraus resultierende Strömungsverhalten des Strahls, der Einfluss der Gravitation usw. lassen sich nur eingeschränkt oder gar nicht von den bekannten Modellen erfassen.

Nicht nur Flüssigkeitsfäden, sondern auch feste Körper wie z.B. Metall- oder Polymerzylinder können Rayleigh-Instabilitäten unterworfen sein, insbesondere bei thermischer Behandlung. Dabei ist es nicht zwangsweise notwendig, die Materialien bis zum Schmelzpunkt oder darüber hinaus zu erhitzen. In Metallen beispielsweise sind durch Oberflächendiffusion auch weit unterhalb des Schmelzpunktes durch

Rayleigh-Instabilitäten hervorgerufene Umlagerungen möglich [12]. Dieser Fall wurde von Nichols und Mullins ausführlich theoretisch untersucht [55]. Sie berechneten, dass die maximale Wachstumsrate und damit der zu erwartende mittlere Abstand der Tropfen beim Zerfall eines Zylinders mit dem Radius r bei $\lambda_M = 8.89 r$ liegt und der Durchmesser der Tropfen bei $d = 3.78 r$.

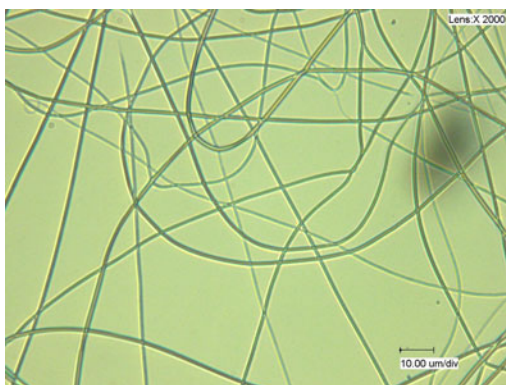
Kürzlich konnte gezeigt werden, dass der Zerfall von Kupfer-Nanodrähten auf einer SiO_2 -Oberfläche in guter quantitativer Übereinstimmung mit diesen Voraussagen abläuft [12]. Lee et al. beobachteten, dass die Zersetzung von Polystyrol-Streifen ebenfalls durch Rayleigh-Instabilitäten beschrieben und erklärt werden kann [56]. Sie konnten dabei zudem zeigen, dass Größe und Abstand der Tropfen von der Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Polystyrol abhängen. Dies entspricht auch den Erwartungen, wird jedoch von den gängigen Modellen nicht quantitativ erfasst. Interessanterweise erhielten sie bei ihren Versuchen unter bestimmten Bedingungen statt der Bildung von Tropfen einen Zerfall der Polymerstreifen in quaderförmige Abschnitte.

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, ist das Verhalten elektrogesponnener Nanofasern bei erhöhten Temperaturen für zahlreiche Anwendungen von erheblicher Bedeutung. In der Literatur ist über den Zerfall von Nanofasern bislang jedoch fast nichts bekannt. Die Untersuchung der Faserstabilität beim Tempern ist daher auch von grundlegendem physikalischen Interesse.

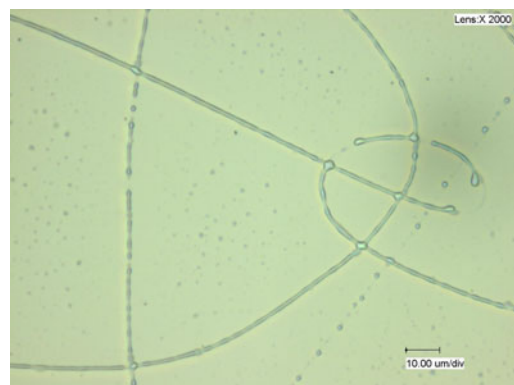
3.2 Rayleigh-Instabilitäten an elektro- gesponnenen Nanofasern

3.2.1 Zerfall von Polystyrol-Nanofasern

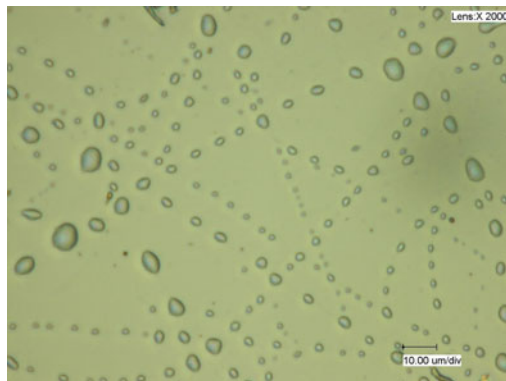
Als erstes Modellsystem für die Untersuchung der thermischen Stabilität von Nanofasern wurde Polystyrol (PS) ausgewählt. PS ist einerseits leicht elektrospinnbar, andererseits ist es ein weit verbreitetes und in seinen Eigenschaften sehr ausführlich untersuchtes Polymer. Bei den Experimenten wurden aus Polystyrol mit einem M_w von 350 000 g/mol Nanofasern hergestellt und auf Glas-Objektträgern bei verschiedenen Temperaturen für je 10 Minuten getempert. Das Verhalten der PS-Fasern beim Tempern ist in den Abb. 11 bis 13 gezeigt.



*Abb. 11: PS-Fasern nach Tempern
auf 110 °C für 10 min*



*Abb. 12: PS-Fasern nach Tempern
auf 130 °C für 10 min*



*Abb. 13: PS-Fasern nach Tempern
auf 150 °C für 10 min*

Man erkennt, dass das Modell der Rayleigh-Instabilitäten die Vorgänge beim Zerfall der Fasern offenbar zumindest qualitativ korrekt beschreibt. Bei 110 °C wird noch keine Veränderung der Fasern sichtbar. Das entspricht den Erwartungen, da diese Temperatur im Bereich der Glas temperatur von Polystyrol liegt und unterhalb dieser aufgrund der fehlenden Kettensegmentbeweglichkeit keine Veränderungen der Fasern zu erwarten sind.

Bei 130 °C sind die einsetzenden Undulationen zu beobachten, es kommt dabei zu Durchmesserschwankungen entlang der Faserachse. Die auf der linken Seite von Abb. 12 gezeigte Faser ist aufgrund der Undulationen bereits in mehrere Abschnitte unterschiedlicher Länge zerfallen. Dieses Verhalten entspricht exakt dem durch Monte-Carlo-Simulationen vorhergesagten Mechanismus des Zerfalls eines Zylinders durch Rayleigh-Instabilitäten [57] und konnte auch bereits an Kupfer-Nanodrähten beobachtet werden [12]. Die einzelnen Abschnitte sind wiederum Undulationen unterworfen, die anwachsen bis die Faser komplett zu einer Abfolge von Tropfen zerfallen ist.

Dieser Zustand wird im vorliegenden Falle bei 150 °C erreicht und ist in Abb. 13 gezeigt. Auffällig ist die sehr unterschiedliche Größe der gebildeten Tropfen. Dies liegt einerseits an der breiten Streuung der Faserdurchmesser, andererseits ist es an mehreren Stellen zur Koaleszenz von Tropfen gekommen. Vor allem an den Faserkreuzungen bilden sich aus dem Material der beiden schmelzenden Fasern deutlich größere Tropfen. Solche Koaleszenzprozesse werden in Abschnitt 3.3 näher untersucht. Eine weitere Erklärung für die Ausbildung großer Tropfen ist, dass die Polystyrolschmelze den Glasobjektträger benetzt, wobei die Tropfen auf dem Substrat spreiten. Erhitzt man die Fasern für eine Dauer von einer Stunde oder mehr, lässt sich das Verlaufen der Tropfen auf dem Objektträger auch beobachten.

In weiteren Versuchen sollte der Faserzerfall an Polystyrol-Standards mit höheren Molekulargewichten von 600 000 bis 819 000 g/mol untersucht werden und inwieweit sich der Zerfallsmechanismus dadurch ändert. Beim Elektrosplennen des hochmolekularen PS wurden jedoch überwiegend bandartige Strukturen statt Fasern mit rundem Querschnitt erhalten. Es zeigte sich bei Temperversuchen an diesen Bändern, dass der Zerfall oft erst bei deutlich höheren Temperaturen einsetzt als im zuvor gezeigten Falle. Da die höhere Viskosität von hochmolekularem Polystyrol Materialumlagerungen deutlich erschwert, ist dies auch nicht überraschend. Interessant ist der Befund, dass in vielen Fällen kein kompletter Zerfall der Bänder zu

Tropfen mehr erreicht wird. Stattdessen zeigte sich ein Vielzahl von Strukturen, die an sich nur als Zwischenstrukturen auf dem Weg zum vollständigen Zerfall in Tropfen zu erwarten wären.



Abb. 14: Zerfall von PS-Nanofasern ($M_W = 600\,000\text{ g/mol}$) nach 10 min bei 170 °C

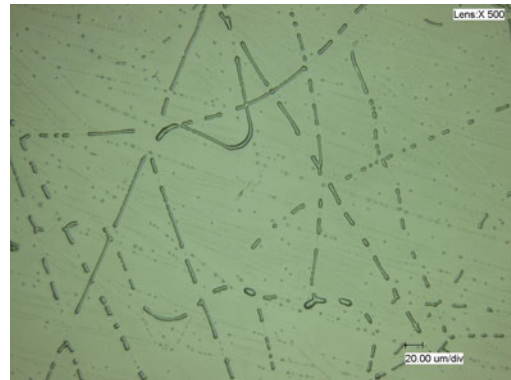


Abb. 15: Zerfall von PS-Nanofasern ($M_W = 819\,000\text{ g/mol}$) nach 10 min bei 170 °C

An Bändern aus Polystyrol mit einem M_W von 600 000 g/mol (Abb. 14) lässt sich wieder der Zerfall der Fasern in kürzere Abschnitte erkennen, die wiederum Undulationen unterworfen sind. Auffällig dabei ist, dass die gekrümmten Außenbereiche der zickzack-förmig abgelegten Faser keine Anzeichen eines einsetzenden Zerfalls zeigen, stattdessen sind sie aufgeschmolzen und spreiten auf dem Substrat. Es gibt jedoch bislang keine Theorie, die diesen Umstand erklären könnte. Möglicherweise hemmt die Krümmung die Ausbildung von Undulationen oder es hängt mit der bandartigen Struktur der Fasern zusammen.

Am Beispiel der Fasern aus Polystyrol mit einem M_W von 819 000 g/mol (Abb. 15) sieht man, dass die Fasern statt in Tropfen in längliche, blockförmige Abschnitte zerfallen. Ein kompletter Zerfall dieser Abschnitte in Tropfen findet auch bei höheren Temperaturen nicht statt.

Ein Hauptgrund für das beobachtete Verhalten ist wahrscheinlich die bandartige Morphologie der Fasern. In der Literatur gibt es jedoch Untersuchungen an PS Streifen mit quaderförmigen Querschnitt, die sehr wohl durch Rayleigh-Instabilitäten zu Tropfen zerfallen [56]. Es wäre also durchaus möglich, dass auch PS-Bänder beim Tempern zerfallen. Offenbar besitzt das Versuchssystem weitere

Eigenschaften, die das Einsetzen von Rayleigh-Instabilitäten unterdrücken. Neben der hohen Schmelzviskosität des hochmolekulare Polystyrol dürften dies vor allem Wechselwirkungen zwischen dem Polystyrol und dem Substrat sein.

Um den Mechanismus des Faserzerfalls quantitativ mit den aus der Literatur bekannten Modellen zu vergleichen, wurden die Durchmesser und Abstände der Tropfen beim Zerfall von Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 350 000 g/mol gemessen (Abb. 16 und 17). Als Vergleichswerte dienen die von Nichols und Mullins durchgeführten Berechnungen zum Zerfall fester Fäden [55].

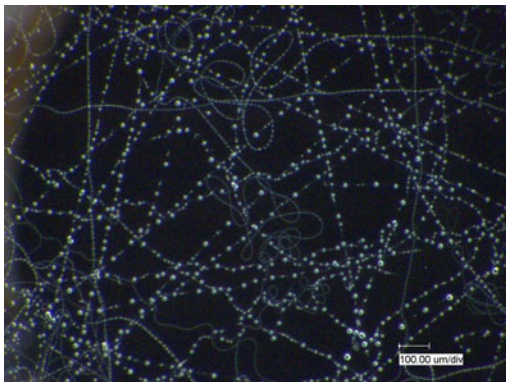


Abb. 16: Mikroskopaufnahme zerfallener PS-Nanofasern beim Tempern

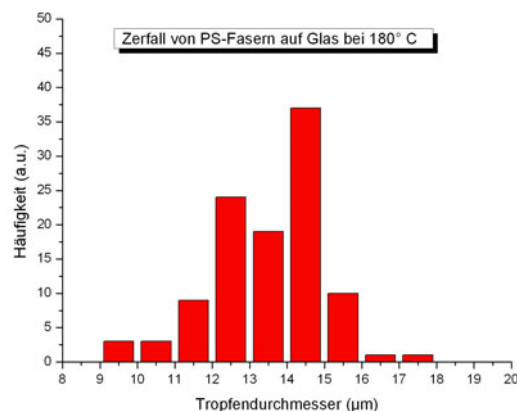


Abb. 17: Verteilung der Tropfendurchmesser in Abb. 16

Die Analyse der Tropfendurchmesser ergibt einen Mittelwert von 13,5 µm. Die einzelnen Messwerte weichen um bis zu 33 % von diesem Mittelwert ab. Eine solche hohe Schwankungsbreite ist aufgrund Durchmesser- und Verteilung der Fasern und der komplexen Prozesse, die während des Zerfalls ablaufen, auch zu erwarten. Sie findet sich auch in anderen Arbeiten zur quantitativen Auswertung von Rayleigh-Instabilitäten [12].

Die Analyse der Tropfenabstände ist im vorliegenden Fall nicht trivial, da sich Tropfen oft an Kreuzungspunkten von Fasern bilden. Der Abstand dieser Tropfen zu anderen hängt aber vor allem vom Abstand der Kreuzungspunkte ab. Zudem ist bei mehreren übereinander liegenden Fasern nicht immer zweifelsfrei zuzuordnen, welcher Tropfen zu welcher Faser gehört. Behelfsweise wurde daher versucht, nur die Tropfenabstände zwischen den Kreuzungspunkten von Fasern auszumessen.

Bei den so ermittelten Werten beträgt der Mittelwert beträgt der Tropfenabstände 52 μm , die einzelnen Messwerte weisen liegen zwischen 25 und 100 μm .

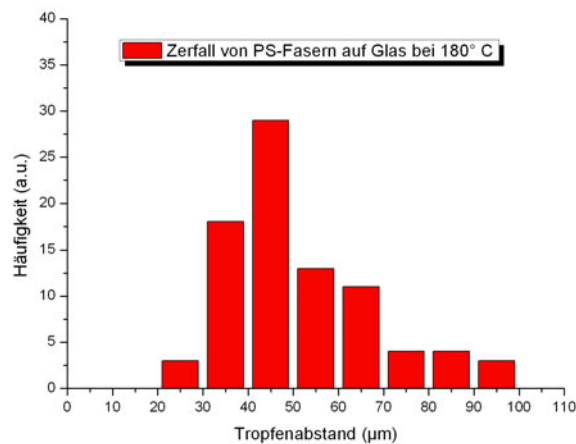


Abb. 18: Verteilung der Tropfenabstände in Abb. 16

Vergleicht man diese Werte mit den Voraussagen, zeigen sich extreme Abweichungen (Tabelle 1).

	Faserradius	Tropfendurchmesser (μm)	Tropfenabstand (μm)
Berechnungen von Nichols/Mullins	-	3.78 r = 1,3 μm	8.89 r = 3.1 μm
Messwerte an PS-Fasern	0.35 μm	13.5 μm	52 μm

Tabelle 1: Vergleich der gemessenen Tropfeneigenschaften beim Zerfall von PS-Fasern mit theoretischen Berechnungen in der Literatur

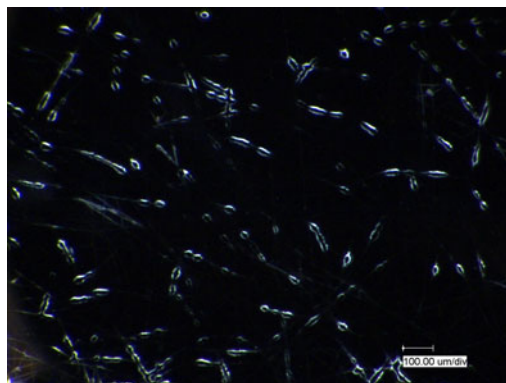
Der Tropfendurchmesser liegt um den Faktor 10 höher als erwartet, der mittlere Tropfenabstand sogar um den Faktor 16. Das von Nichols und Mullins aufgestellte Modell ist hier offenbar nicht anwendbar.

Neben den erwähnten Mängeln des Versuchssystems, wie z.B. der Tropfenbildung an den Kreuzungspunkten, die die Auswertung der Tropfenabstände erheblich

erschweren, ist die Ursache wahrscheinlich vor allem in der Wechselwirkung des Polystyrols mit dem Glassubstrat zu suchen, da Glas von einer Polystyrolschmelze gut benetzbar ist. Verlaufen die Tropfen der Polystyrolschmelze im Laufe der Zeit auf dem Glas, verändern sich dabei Tropfengröße und -form erheblich. Zudem ist auch hier möglicherweise die hohe Viskosität des PS störend. Auch wenn es den Zerfall der Fasern zu Tropfen nicht verhindert, beeinflusst es möglicherweise dennoch den Zerfallsvorgang, indem beispielsweise die Einstellung des Gleichgewichtszustandes verzögert wird. Aufgrund der großen Zahl teilweise eng mit miteinander verknüpfter Parameter, wie z.B. Erhitzungsdauer und -temperatur, Faserdurchmesser und -morphologie, Molekulargewicht des Polystyrols, Wahl des Substrates etc. ist es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich, eine erschöpfende Untersuchung der quantitativen Zusammenhänge beim Zerfall von Polystyrol-Fasern durchzuführen. Stattdessen wurde versucht, ein überschaubareres System für die quantitative Analyse des Faserzerfalls zu finden.

3.2.2 Zerfall von Poly-L-Lactid-Nanofasern

Als weiteres System zur Untersuchung der Zerfallsvorgänge an elektrogesponnenen Fasern wurden Poly-L-Lactid (PLLA)-Nanofasern getestet. PLLA zeichnet sich durch eine deutlich geringere Schmelzviskosität als PS aus und besitzt einen Schmelzpunkt bei 180 °C. Auch an elektrogesponnenen PLLA-Nanofasern ist der vollständige Zerfall der Fasern beim Tempern zu beobachten. Erwartungsgemäß geschieht dies ab einer Temperatur knapp über dem Schmelzpunkt des PLLA (Abb. 19).



*Abb. 19: Zerfall von PLLA-Fasern
beim Tempern auf 190 °C*

Weiterhin ist zu erkennen, dass die Tropfen nicht mehr separiert vorliegen sondern Koaleszenz auftritt. Solche Koaleszenzeffekte sind bei Flüssigkeitstropfen, die miteinander in Berührung kommen seit langem bekannt und ausführlich untersucht. Triebkraft ist hierbei, wie bei der Rayleigh-Instabilität auch, die Minimierung der Oberflächenenergie. Da dabei jedoch die Struktur der gebildeten Tropfenketten zerstört wird, eignet sich PLLA nicht zur quantitativen Untersuchung des Zerfallsmechanismus. Eine Vermessung der Tropfendurchmesser und -abstände ist hierbei nicht sinnvoll möglich.

3.2.3 Zerfall von Polyamid 6-Nanofasern

Um eine systematische Analyse des Zerfalls von Nanofasern bei erhöhten Temperaturen durchführen zu können, wurden schließlich Nanofasern aus Polyamid 6 (PA 6) als Modellsystem gewählt. Polyamid 6 besitzt einen Schmelzpunkt von 225 °C und die Nanofasern zeigen beim Zerfall keine Koaleszenz der gebildeten Tropfen.

Um den Einfluss der Umgebung der Nanofasern auf den Zerfall zu analysieren, wurden die Fasern in den Versuchen auf verschiedene Substrate aufgebracht. Verwendet wurde Polyamid 66 (PA 66), da dieses dem PA 6 chemisch sehr ähnlich ist und das System daher nur eine minimale Energiedifferenz zwischen Substrat und Fasern aufweist. Zudem besitzt PA 66 einen ca. 30 °C höherem Schmelzpunkt als PA 6, so dass sichergestellt ist, dass das Substrat beim Tempern nicht schmilzt. Weiterhin wurden die Fasern auf einem Polyparaxylylen-Substrat (PPX) getempert. Dieses besitzt ebenfalls eine geringe Oberflächenenergie, die jedoch höher ist als im Falle von PA 66. Als anorganische Substrate wurden Glas und Silizium gewählt, beide besitzen eine hohe Oberflächenenergie und sind daher von PA 6 gut benetzbar.

Die Polymersubstrate wurden durch Beschichtung von Objektträgern mit dem jeweiligen Polymer hergestellt. Die Fasern wurden annähernd parallel orientiert auf einen Rahmen gesponnen und anschließend auf die Substrate übertragen. Dabei wurde darauf geachtet, eine sehr geringe Faserdichte einzustellen. Dadurch soll gewährleistet werden, dass einzeln liegende Fasern unabhängig voneinander untersucht werden können, um die Tropfenabstände und Durchmesser möglichst exakt bestimmen zu können.

Zerfall von PA 6-Fasern auf PA 66

Die PA 6-Fasern auf einem PA 66-Substrat wurden bei Temperaturen von 230 °C bis 250 °C für jeweils 15 Minuten getempert. In beiden Fällen zerfallen die Fasern wie in den Abb. 20 und 21 gezeigt komplett in eine Abfolge von Tropfen. Unterschiede in den gebildeten Strukturen bei den beiden Temperaturen konnten nicht festgestellt werden.

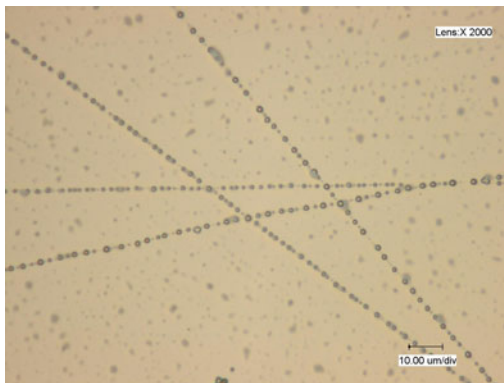


Abb. 20: PA 6-Fasern auf PA 66, getempert für 15 min bei 230 °C

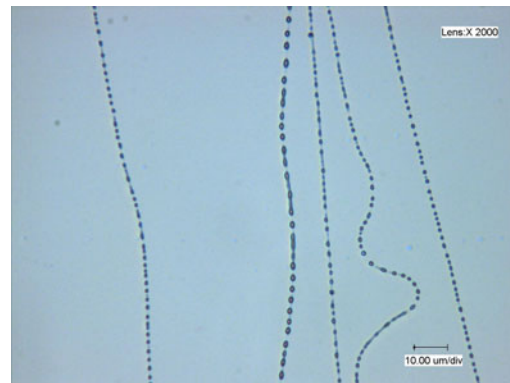


Abb. 21: PA 6-Fasern auf PA 66, getempert für 15 min bei 250 °C

Die Analyse der Tropfendurchmesser in Abb. 20 ergibt einen Mittelwert von $1.0 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$ (Abb. 22). Die Messung der Tropfenabstände ergibt einen Mittelwert von $2,39 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ (Abb. 23). Statt durch Mittelwertbildung der einzelnen Tropfenabständen lässt sich der mittlere Tropfenabstand auch bestimmen, indem man die Gesamtlänge der Faserabschnitte misst und diese durch die Anzahl der vorhandenen Tropfen teilt. Daraus ergibt sich ein mittlerer Tropfenabstand von $2.32 \mu\text{m}$. Dieser Wert weicht nur geringfügig von dem vorher bestimmten Mittelwert ab. Man kann davon jedoch ausgehen, dass der letztgenannte Wert prinzipbedingt genauer ist, daher wurde er für die weitere Auswertung verwendet.

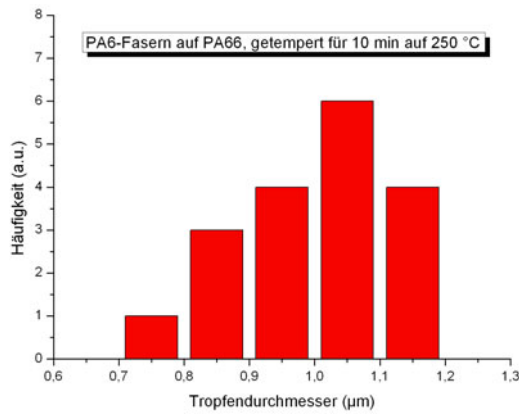


Abb. 22: Verteilung der Tropfendurchmesser in Abb. 20

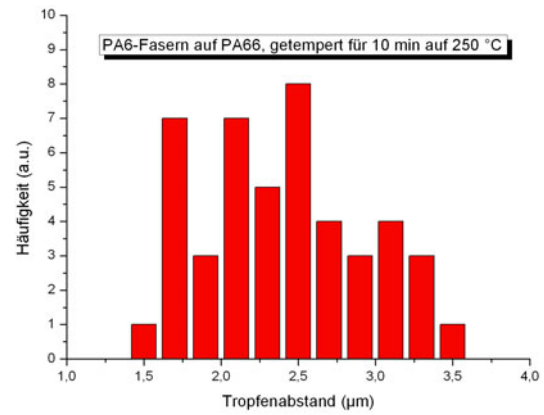


Abb. 23: Verteilung der Tropfenabstände in Abb. 20

Der Vergleich der Messwerte mit den theoretisch berechneten Werten aus der Literatur (Tabelle 2) ergibt, dass Tropfendurchmesser und -abstand um 19 bzw. 20 % vom erwarteten Wert abweichen. Im Rahmen der Messgenauigkeit und den zahlreichen Vereinfachungen, die dem Berechnungsmodell zugrunde liegen, kann dies als gute Übereinstimmung mit den vorhergesagten Werten betrachtet werden.

	Faserradius	Tropfen- durchmesser	Tropfenabstand	Verhältnis ϕ /Abstand
Berechnungen von Nichols/Mullins	-	$3.78 r = 1.23 \mu\text{m}$	$8.89 r = 2.89 \mu\text{m}$	2.35
Messwerte an P A6- Fasern auf PA 66	$0.325 \mu\text{m}$	$1.0 \mu\text{m}$	$2.32 \mu\text{m}$	2.32

Tabelle 2: Vergleich der gemessenen Tropfeneigenschaften beim Zerfall von PA 6-Fasern auf PA 66 mit theoretischen Berechnungen in der Literatur

Beschränkend auf die Messgenauigkeit wirkt sich vor allem die Verteilung der Faserdurchmesser auf. So ist von den Fasern zwar der mittlere Durchmesser von $650 \text{ nm} \pm 100 \text{ nm}$ bekannt, der exakte ursprüngliche Durchmesser der ausgemessenen Einzelfasern ist jedoch nicht bekannt. Aus der Schwankungsbreite der Faserdurchmesser ergibt sich daher bereits ein Fehler von bis zu 15 %.

Umgehen lässt sich dieses Problem, indem man nicht die Absolutwerte von Tropfendurchmesser und -abstand betrachtet, sondern deren Verhältnis. Da beide in gleicher Weise linear vom Radius r abhängen, ist das Verhältnis der Werte unabhängig vom Faserdurchmesser. Vergleicht man das aus den Messwerten ermittelte Verhältnis von Tropfendurchmesser und -abstand mit den berechneten Werten, ergibt sich nur noch eine Abweichung von gut 1 % (siehe Tabelle 2).

Im Rahmen der Messgenauigkeit kann man dies als vollständige Übereinstimmung mit den vorhergesagten Werten betrachten. Die von Nichols und Mullins getroffenen Voraussagen für den Zerfall eines festen Zylinders sind im vorliegenden System also voll erfüllt. Vergleichsweise wurde auch eine Auswertung des in Abb. 21 gezeigten Faserzerfalls an einer weiteren Probe durchgeführt. Es ergibt sich ein mittlerer Tropfendurchmesser von $1.1\ \mu\text{m}$, ein mittlerer Abstand von $2.8\ \mu\text{m}$ und ein Verhältnis dieser Werte von 2.55. Die Abweichung vom erwarteten Wert von 2.35 beträgt hier ca. 8 %. Diese Ergebnis steht damit ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Zerfall von PA 6-Fasern auf PPX

Auch auf einer PPX-Oberfläche kommt es zum vollständigen Zerfall der Fasern in Tropfenketten (Abb. 24 und 25).

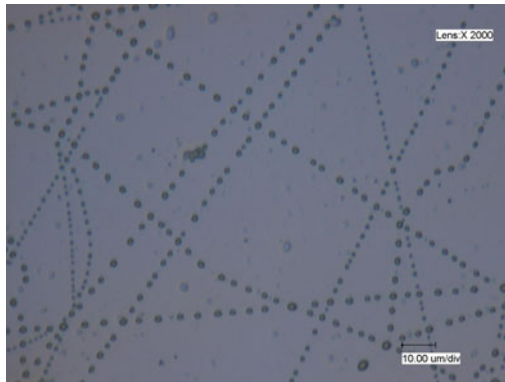


Abb. 24: PA 6-Fasern auf PPX, getempert für 15 min bei 250 °C

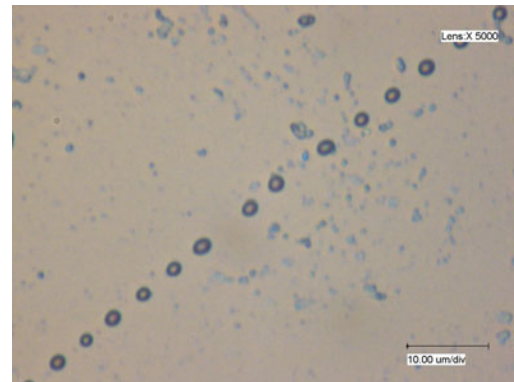


Abb. 25: Vergrößerte Aufnahme einer PA 6-Faser auf PPX, getempert für 15 min bei 250 °C

Auch für diesen Fall wurde wieder eine Analyse der Tropfendurchmesser und -abstände vorgenommen, die Ergebnisse sind in den Abb. 26 und 27 sowie in Tabelle 3 gezeigt.

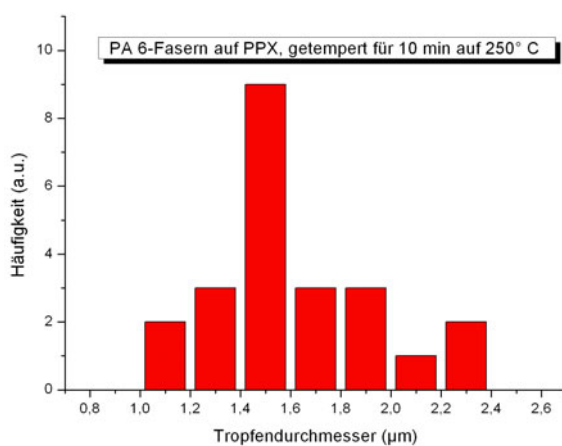


Abb. 26: Verteilung der Tropfendurchmesser in Abb. 32

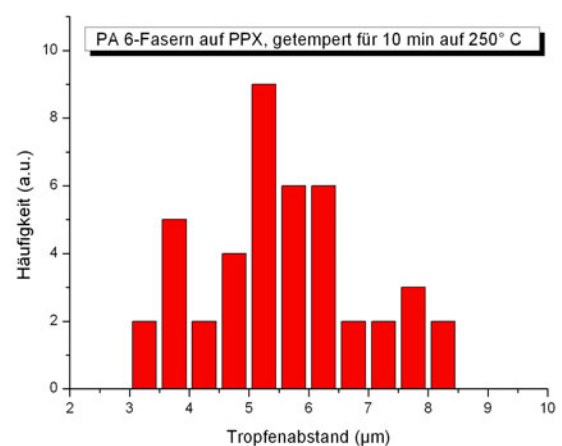


Abb. 27: Verteilung der Tropfenabstände in Abb.32

	Faserradius	Tropfendurchmesser	Tropfenabstand	Verhältnis \varnothing /Abstand
Berechnungen von Nichols/Mullins	-	3.78 r = 1.23 μm	8.89 r = 2.89 μm	2.35
Messwerte an PA6-Fasern auf PPX	0.325 μm	1.6 μm	5.6 μm	3.5

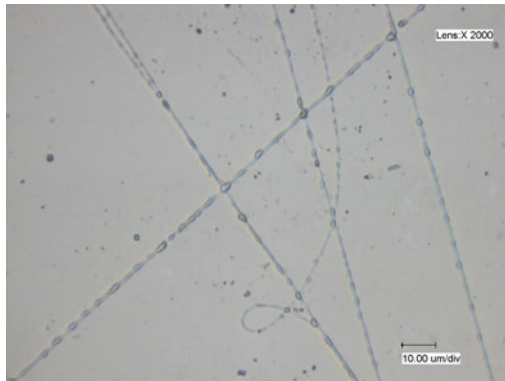
Tabelle 3: Vergleich der gemessenen Tropfeneigenschaften beim Zerfall von PA 6-Fasern auf PPX mit theoretischen Berechnungen in der Literatur

Die gemessenen Werte weichen insgesamt deutlich von den berechneten ab. Während der Tropfendurchmesser ca. 30 % höher liegt als berechnet, ist der Tropfenabstand annähernd doppelt so hoch wie erwartet.

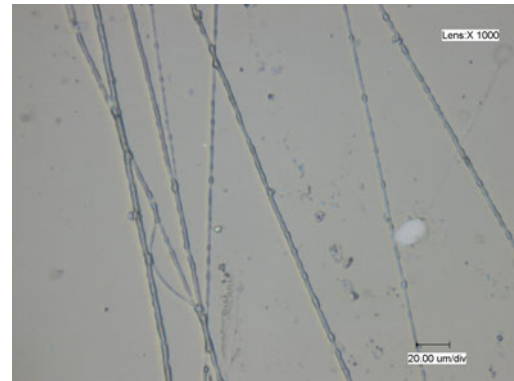
Diese Abweichungen sind wahrscheinlich auf Wechselwirkungen zwischen Substrat und Fasern bzw. Tropfen zurückzuführen. Diese sind im Berechnungsmodell von Nichols und Mullins nicht berücksichtigt. Während im Falle der PA 6-Fasern auf einer PA 66-Oberfläche diese Wechselwirkungen so gering sind, dass sie vernachlässigt werden können, ist dies auf PPX offensichtlich nicht mehr der Fall.

Tempern von PA 6-Fasern auf Glas

Beim Tempern der PA 6-Fasern auf einer Glasoberfläche kommt es nicht mehr zum kompletten Zerfall der Fasern zu Tropfen. Die Fasern erreichen stattdessen einen perlenkettenartigen Zustand, der nur als Zwischenzustand beim durch Rayleigh-Instabilitäten hervorgerufenen Zerfall der Fasern zu Tropfen zu erwarten wäre (Abb. 28 und 29).



*Abb. 28: PA 6-Fasern auf Glas,
getempert für 15 min bei 230 °C*

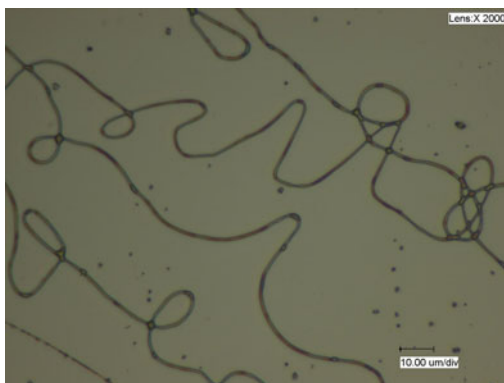


*Abb. 29: PA 6-Fasern auf Glas,
getempert für 15 min bei 250 °C*

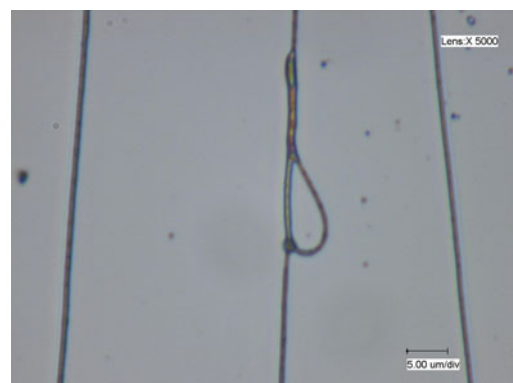
Auch hier ist die Ursache wahrscheinlich die Wechselwirkung von Substrat und Fasern. Da Glas von PA 6 gut benetzbar ist, ist anzunehmen, dass es beim Schmelzen der PA 6-Fasern auf dem Glas-Substrat eine Konkurrenz zwischen den beiden möglichen Prozessen des Faserzerfalls durch Rayleigh-Instabilitäten und der Benetzung der Oberfläche gibt. Im vorliegenden Falle führt dies offenbar zu einer teilweisen Unterdrückung der Rayleigh-Instabilitäten die zwar einsetzen, jedoch nicht vollständig ablaufen können.

Tempern von PA 6-Fasern auf Silizium

Auf einem Silizium-Wafer aufgebrachte Fasern zeigen beim Tempern kein Einsetzen von Rayleigh-Instabilitäten (Abb 30). Auch Kontrollexperimente bei deutlich erhöhter Temperdauer zeigen keine Anzeichen für das Einsetzen eines Faserzerfalls zu Tropfen (Abb 31). Offenbar werden aufgrund der hohen Oberflächenenergie des Silizium-Wafers die Rayleigh-Instabilitäten unterdrückt. Im Gegensatz zum Glas-Substrat werden sie nicht nur teilweise sondern vollständig unterdrückt, was der höheren Oberflächenenergie des Siliziums und der daraus resultierenden besseren Benetzbarkeit zuzuschreiben ist.



*Abb. 30: PA 6-Fasern auf Si,
getempert für 15 min bei 230 °C*



*Abb. 31: PA6 -Fasern auf Si,
getempert für 4,5 h bei 230 °C*

In beiden Aufnahmen ist das Verschmelzen der Fasern an Kreuzungspunkten zu beobachten. Solche Koaleszenzprozesse an Nanofasern sollen im Folgenden genauer untersucht werden.

3.3 Koaleszenz von Nanofasern

Eine charakteristische Eigenschaft elektrogesponnener Vliese ist es, dass die Nanofasern innerhalb des Vlieses nicht miteinander verknüpft sind. Bei einer mechanischen Belastung der Vliese können sich die Fasern daher frei zueinander bewegen, was zu einer geringen mechanischen Belastbarkeit der Vliese führt. Für manche Anwendungen, bei denen die Stabilität der Vliese von Bedeutung ist, z.B. in der Filtration von Gasen und Flüssigkeiten oder im Tissue engineering, stellt dies ein erhebliches Problem dar. Eine Erhöhung der mechanischen Stabilität der Vliese oder zumindest die Aufrechterhaltung der Integrität des Faservlieses bei mechanischen Belastungen ist daher wünschenswert. Ein Ansatzpunkt das mechanische Verhalten der Vliese zu verbessern besteht darin, die Fasern miteinander zu vernetzen. In der Literatur gibt es bereits einige Arbeiten die sich mit der Vernetzung von Nanofaservliesen durch chemische Reaktion beschäftigen [58]. Dieser Prozess ist jedoch aufwändig, da hierbei die verwendeten Polymere chemisch modifiziert werden müssen, um die zur Vernetzung nötigen Funktionalitäten einzubringen.

Einfacher durchzuführen ist eine physikalische Vernetzung der Fasern. Die Vernetzung erfolgt hierbei durch Koaleszenzprozesse an den Kreuzungspunkten der einzelnen Fasern.

Während die Koaleszenz von Tropfen ein seit langem bekanntes und ausführlich untersuchtes Phänomen [59,60] ist, finden sich in der Literatur bislang jedoch keine Arbeiten zur Koaleszenz von Fasern oder generell von festen Zylindern.

Koaleszenzprozesse in Nanofaservliesen lassen sich beispielsweise durch die Abscheidung von Fasern die noch Spuren des Lösungsmittels enthalten induzieren. In den so erzeugten Vliesen können nach der Abscheidung Koaleszenzprozesse stattfinden bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Die Abscheidung solcher weicher Fasern kann durch Manipulation des Elektrospleinnprozesses erfolgen, indem durch Spleinnen bei reduzierten Abstand zwischen den Elektroden oder durch Kühlung der Elektrospleinnkammer die Verdampfungsgeschwindigkeit des Solvenz während des Spleinnvorganges verringert wird.

Ein Problem dabei ist jedoch, dass die Kontrolle über den Grad der Vernetzung nur gering ist. Einige Versuche führten zu hochvernetzten Strukturen mit einer schwammartigen Morphologie der Faservliese, in anderen Fällen verschmelzen die

Fasern an den Kontaktpunkten nur geringfügig miteinander ohne sich vollständig zu durchdringen. Zudem führen die Manipulationen am Spinnprozess oft dazu, dass die abgeschiedenen Fasern ihren sphärischen Durchmesser verlieren. So tendieren die Fasern z.B. dazu, auf dem Substrat zu verlaufen [61].

Einen anderen Zugang zur Erzeugung von Koaleszenzprozessen besteht in einer nachträglichen thermischen Behandlung elektrogesponnener Nanofaservliese. Bei erhöhten Temperaturen erweichen die Fasern und verschmelzen an den Kreuzungspunkten miteinander. Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, treten bei erhöhten Temperaturen jedoch auch andere Prozesse, vor allem der Zerfall der Fasern durch Rayleigh-Instabilitäten auf. Es muss also sorgfältig darauf geachtet werden, die Temperbedingungen so zu wählen, dass diese Prozesse nicht auftreten.

Eine Möglichkeit, den Zerfall der Fasern zu unterdrücken besteht darin, die Temperaturen denen die Fasern ausgesetzt werden entsprechend einzustellen. Wie in Abschnitt 3.2.3 gezeigt, zerfallen PA 6-Nanofasern auf einem PPX-Substrat beim Aufheizen auf 250 °C zu Tropfen (vgl. Abb. 24). Senkt man die Temperatur auf 230 °C ab, setzen die Koaleszenzprozesse bereits ein, die Rayleigh-Instabilitäten jedoch noch nicht. Die Fasern verschmelzen an den Kreuzungspunkten miteinander und durchdringen sich dabei völlig. Die Fasern spreiten dabei nicht auf dem Substrat auf, d.h. die Form der Fasern verändert sich nicht oder nur geringfügig. Durch Tempern der Vliese lässt sich also gezielt eine Vernetzung der Fasern erreichen ohne die Morphologie des Faservlieses zu beeinträchtigen.

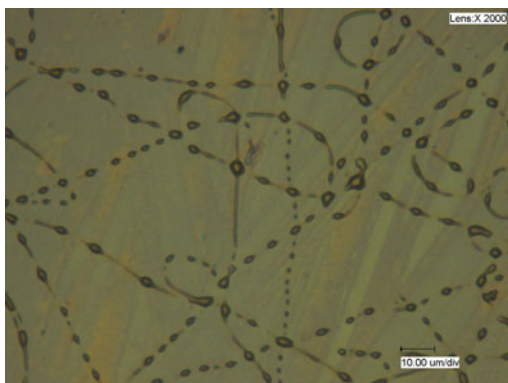


Abb. 32: PA 6-Fasern auf PPX, getempert für 15 min bei 250 °C

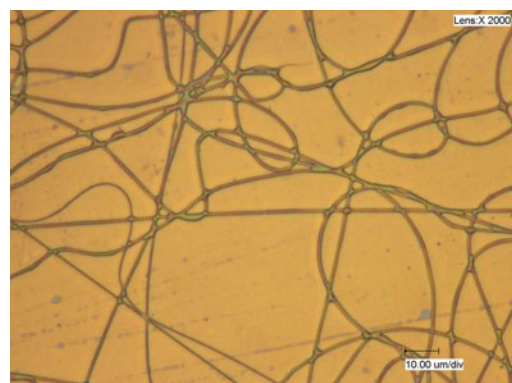


Abb. 33: PA 6-Fasern auf PPX, getempert für 15 min bei 230 °C

Eine weitere Möglichkeit die Strukturbildung durch Koaleszenz beim Tempern gezielt zu steuern besteht darin, die Temperdauer entsprechend einzustellen. Bei PLLA-Fasern führt wie Abschnitt 3.2.2 gezeigt das Tempern der Fasern bei 210 °C für 1 h zum kompletten Zerfall der Fasern. Durch Verringerung der Temperdauer auf 35 Minuten und anschließendes Abschrecken der Proben in flüssigem Stickstoff lässt sich gezielt Koaleszenz an den Faserkreuzungen induzieren während der Zerfall der Fasern durch Rayleigh-Instabilitäten unterdrückt wird (Abb. 34 und 35).

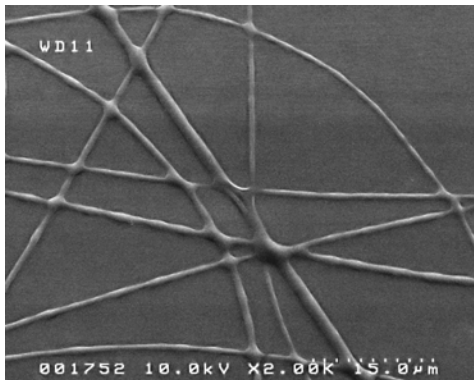


Abb. 34: Elektronenmikroskopische Aufnahme von getemperten PLLA-Fasern

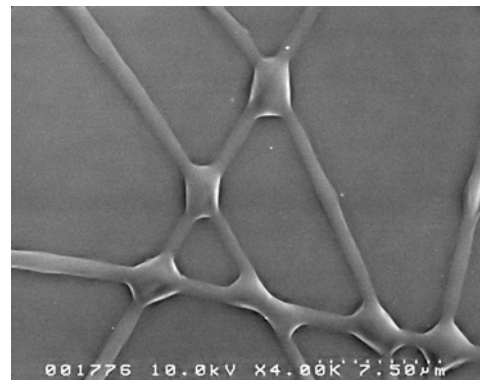


Abb. 35: Aufnahme von getemperten PLLA-Fasern bei höherer Vergrößerung

Es ist auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen gut zu erkennen, dass es an den Kreuzungspunkten der Nanofasern während dem Aufheizen zu Koaleszenz kommt. Übereinander liegende Fasern verschmelzen an diesen Stellen miteinander und durchdringen sich vollständig. Nach dem Abkühlen erhält man ein Netzwerk fest miteinander verbundener Fasern.

Interessant an den gezeigten Aufnahmen ist, dass sich abhängig vom Kreuzungswinkel unterschiedliche Strukturen ausbilden. Zwei typische Beispiele dafür sind nochmals vergrößert in den Abb. 36 und 37 gezeigt.

Diese stellen offenbar die jeweiligen Minimalwerte der Oberflächenenergie dar (so genannte Minimalflächen). Es konnten in der Literatur keine Berechnungen für das Aussehen solcher Minimalflächen gefunden, ebenso wenig fanden sich Berichte über die Entstehung solcher Strukturen beim Schmelzen von Fasern oder anderer zylindrischer Strukturen.

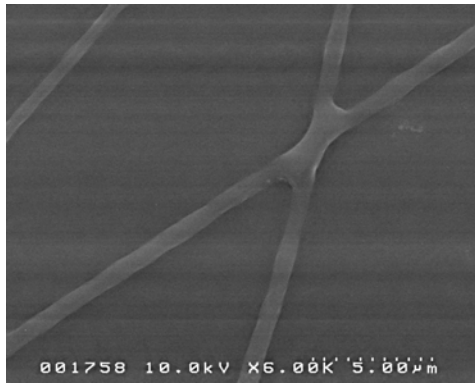


Abb. 36: Koaleszenzstruktur an getemperten PLLA-Nanofasern

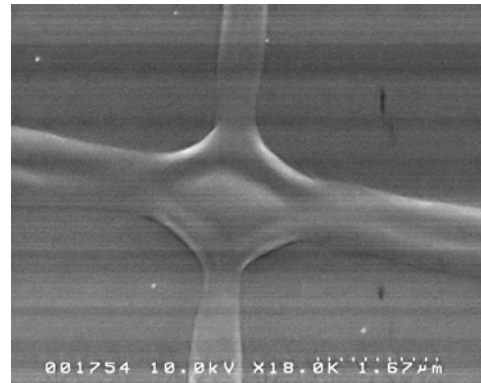


Abb. 37: Vergrößerte Aufnahme einer Koaleszenzstruktur an getemperten PLLA-Nanofasern

Die Versuche zeigen, dass thermisch induzierte Koaleszenzprozesse eine vielversprechende Möglichkeit sind, Nanofasern innerhalb eines Vlieses miteinander zu vernetzen. Die Fasern durchdringen sich dabei vollständig, so dass die Fasern nach dem Abkühlen fest physikalisch mit einander verbunden sind. Im Gegensatz zu anderen Ansätzen zur chemischen oder physikalischen Vernetzung wird hierbei die Struktur der Nanofaservliese nicht beeinflusst, da die Fasern nicht oder nur geringfügig deformiert werden. Die Faserintegrität bleibt also erhalten und die Fasermorphologie unterscheidet sich nicht von der unbehandelten Fasern.

4. Anwendung von Nanofasern zur Verstärkung von Polymeren

Die Verstärkung von Polymeren ist eine potentielle Anwendung elektrogesponnener Fasern, bei der die Nanofasern erhöhten Temperaturen standhalten müssen. Dies ist dadurch bedingt, dass Polymere üblicherweise durch Spritzgießen, Extrudieren oder andere Verfahren aus der Schmelze verarbeitet werden. Zur Verstärkung eingearbeitete Fasern müssen unter diesen Bedingungen intakt bleiben. Im Folgenden werden zunächst die etablierten Verfahren zur Verstärkung von Polymeren und die Funktionsweise der Faserverstärkung erläutert.

4.1 Verstärkung von Polymeren

Bei den etablierten Methoden zur mechanischen Verstärkung von Polymeren kommen vor allen zwei Verfahren zum Einsatz: Einerseits die Verstärkung mit Partikeln und andererseits die Verstärkung durch Fasern.

Ersteres beschränkt sich im Wesentlichen auf die Verstärkung von Gummi und Kautschuk mit Ruß (oft auch als carbon black bezeichnet) wie man es z.B. von Autoreifen kennt. Der verstärkende Effekt ergibt sich dadurch, dass sich Agglomerate von Ruß-Nanopartikeln an das Polymer binden und dabei ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk von Ruß und Polymerketten ausbilden. Die Verstärkung von Gummi mit carbon black kann als eine der ersten Anwendungen von Nanotechnologie im großindustriellen Maßstab aufgefasst werden. Das Verfahren ist bereits seit mehreren Jahrzehnten etabliert und die verwendeten Ruß-Partikel haben eine Größe im Bereich von ca. 50 nm.

Die andere wichtige Art der Verstärkung ist die Faserverstärkung, hierbei kommen vor allem Glasfasern zum Einsatz, seltener auch Carbon- oder Aramidfasern. Sofern hinreichend gute Wechselwirkungen zwischen Fasermaterial und zu verstärkendem Polymer (welches im Folgenden auch kurz als Matrix bezeichnet wird) bestehen, werden bei einer Zugbelastung des Materials die entstehenden Kräfte auf die Fasern übertragen und die mechanische Spannung konzentriert sich an den Fasern (Abb. 38).

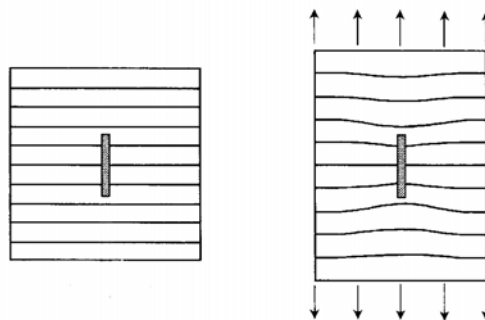


Abb. 38: Grundprinzip der Verstärkung einer Matrix durch Fasern

Da Glas- oder beispielsweise Carbonfasern eine sehr viel höheres Modul besitzen als die Matrix, ergibt sich dadurch eine Verstärkung des Materials. In den meisten Fällen werden zur Verstärkung Kurz- oder Langfasern verwendet, die der zu verstärkenden Matrix bei der Verarbeitung, z.B. beim Extrudieren, beigemischt werden.

Die hohe Festigkeit einer Glasfaser beruht zu einem erheblichen Teil auf dem so genannten Größeneffekt. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Faser bei einer gegebenen Spannung reißt, hängt wesentlich von der Häufigkeit und Größe der Oberflächendefekte ab, da diese den Ausgangspunkt für Risse bilden. Durch die geringe Größe der Glasfasern ist die Fehlstellengröße auf der Faseroberfläche im Mittel kleiner als im kompakten Bulkmaterial. Gleichzeitig steigt die mittlere Länge eines fehlerfreien Faserabschnittes an. Daher nimmt die Festigkeit einer Faser üblicherweise mit abnehmendem Durchmesser zu.

Ebenfalls eine wichtige Rolle spielt auch das Aspektverhältnis der Fasern. Abb. 39 zeigt den Verstärkungseffekt von Fasern mit verschiedenen Aspektverhältnissen in Abhängigkeit von der Füllrate.

Man erkennt, dass eine optimale Verstärkung nur mit Fasern die Aspektverhältnisse von 1000 und mehr besitzen erreichbar ist.

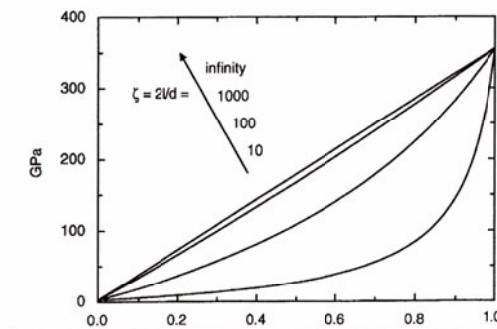


Abb. 39: Einfluss des Aspektverhältnisses auf den Verstärkungseffekt [62]

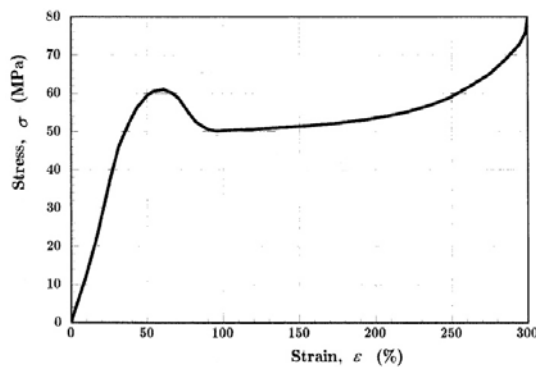


Abb. 40: typische Zug-Dehnungskurve eines unverstärkten PA 6 [63]

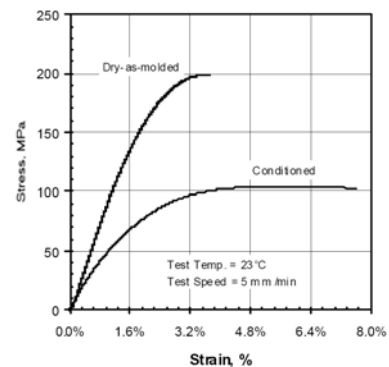


Abb. 41: Zug-Dehnungskurve eines glasfaserverstärkten PA 6 [65]

Den Effekt der Faserverstärkung auf die mechanischen Eigenschaften einer Matrix illustrieren die folgenden Zug-Dehnungskurven eines unverstärkten und eines mit 33 % Glasfasern verstärktem Polyamid 6 (Abb. 40 und 41).

Polyamid 6 weist die typische Zug-Dehnungskurve eines zähen Thermoplasten auf, wie sie in Abschnitt 2.3 vorgestellt wurde. Es hat einen breiten Fließbereich und reißt bei einer Dehnung im Bereich von 300 %. Das in Abb. 41 gezeigte glasfaserverstärkte PA 6 zeigt demgegenüber erheblich veränderte Eigenschaften.

Die Reißdehnung verringert sich auf knapp 4 %, zum Einsetzen des Fließens kommt es nicht mehr. Das Material wird durch die Fasern also erheblich versprödet. Gleichzeitig verbessern sich Modul und Reißfestigkeit des PA 6 erheblich. Sowohl die geringe Duktilität als auch die hohe Festigkeit der Glasfasern übertragen sich also auf die Polymermatrix.

Neben der Versprödung des Materials bestehen bei den etablierten Methoden zur Faserverstärkung noch zahlreiche weitere Probleme. So führt das Einbringen der Fasern zu einer Eintrübung der Matrix, die Oberflächenrauigkeit erhöht sich und die verwendeten Glasfasern versagen bei einer Kompression der Proben.

Einige dieser Nachteile könnten durch den Einsatz elektrogesponnener Nanofasern behoben werden. Beispielsweise führen Nanofasern aufgrund der sehr geringen Durchmesser bei transparenten Proben nicht zu einer Trübung [26].

Weitere Vorteile der Nanofasern liegen darin, dass sich durch die hohen Aspektverhältnisse von weit über 1000 und des geringen Durchmessers der Fasern der potentielle Verstärkungseffekt gegenüber makroskopischen Fasern erhöhen kann. Zudem besitzen Nanofasern eine extrem hohe Oberfläche. Die größere Kontaktfläche mit der Matrix könnte dabei für eine Optimierung der Anbindung der Fasern an die Matrix sorgen.

Bislang gibt es in der Literatur jedoch nur wenige Arbeiten die gezielt die mechanische Verstärkung von Polymeren mit Nanofasern untersuchen. Kim et al. verwendeten Polybenzimidazol-Nanofasern zur Verstärkung eines Styrol-co-Butadien-Kautschuk-Polymer [25]. Sie konnten dadurch eine deutliche Verbesserung der Reißfestigkeit erreichen.

Versuche, die Polybenzimidazol-Nanofasern zur Verstärkung eines Epoxidharzes zu nutzen brachten weniger gute Ergebnisse: Bei einer Füllrate von ca. 10 % beobachteten sie eine Verbesserung des E-Moduls von nur ca. 25% [25].

Bergshoef et al. berichten für den Fall der Verstärkung eines Epoxidharzes mit einem Massenanteil von 4 % Nylon 4,6 eine Erhöhung des Moduls um den Faktor 36 [26].

Diese extrem unterschiedlichen Ergebnisse zeigen deutlich, wie stark Systemauswahl und Versuchsbedingungen den Verstärkungseffekt beeinflussen können. Vor allem die homogene Verteilung der Nanofasern und die Wechselwirkung der Fasern mit der Matrix sind dabei von entscheidender Bedeutung.

4.2 Herstellung der Nanofasern

Die erfolgreiche Herstellung von Nanofasern durch Elektrospinnen ist die Grundvoraussetzung, um Nanofasern für die mechanische Verstärkung einsetzen zu können. Dabei müssen für jedes Polymer die optimalen Parameter zum Elektrospinnen ermittelt werden, so z.B. Lösungsmittel, Konzentration, Spannung und eventuell zuzugebende Additive. Viele Polymere wurden bereits oft versponnen und die Spinnparameter sind aus der Literatur bekannt. Für die Arbeiten zur mechanischen Verstärkung durch Nanofasern wurden einige Polymere von der BASF AG zur Verfügung gestellt, deren Spinnparameter zunächst für die reproduzierbare Herstellung von Nanofasern optimiert werden mussten. In allen Fällen mussten die Spinnbedingungen so gewählt werden, dass möglichst gleichförmige und glatte Fasern erhalten werden. Die Präparation der elektrogesponnenen Fasern wird im Folgenden erläutert.

Elektrospinnen von Polysulfon (Ultrason S 2010)

Erste Versuche ergaben, dass sich Ultrason S 2010 problemlos in Dimethylformamid (DMF) lösen lässt. Als Startbedingungen wurden eine Spannung von 25 kV bei einem Abstand von 18 cm zwischen den Elektroden gewählt. Dieser Abstand wurde auch standardmäßig bei allen anderen Versuchen gewählt, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. Die Versuche ergaben, dass sich bei einer Konzentration der Lösung von 20 % reproduzierbar Fasern herstellen lassen (Abb 42).

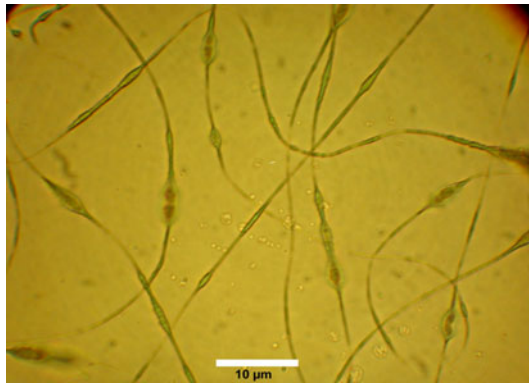


Abb. 42: Elektrogenessponnene Fasern aus Polysulfon, 20 % in DMF

Die so gesponnenen Fasern haben einen Durchmesser von ca. 500 nm. Sie enthalten jedoch zahlreiche Beads mit einer Dicke von bis zu 2 μm . Eine Erhöhung der Spannung auf bis zu 40 kV bewirkte keine Veränderung der Fasermorphologie. Deswegen wurde versucht, die Ladungsdichte des Jets durch Zugabe von Additiven zu erhöhen. Nach Hinzufügen von 3 % Benzyl-*tert*-butylammoniumbromid (BTBAB) zu der Lösung (hier, wie auch im Folgenden sind die Prozentangaben von Salzanteilen immer bezogen auf die Masse des Polymers) wurden jedoch überwiegend größere Tropfen abgeschieden, ein kontinuierliches Spinnen von Nanofasern konnte nicht mehr erreicht werden.

In weiteren Versuchen wurde an Stelle des BTBAB ca. 1 % Pyridin zugegeben. Dabei ließen sich bei einer Spannung von 25 kV wieder Fasern erhalten, die allerdings wiederum Beads enthielten (Abb. 43). Der Durchmesser der Nanofasern beträgt hier ca. 500 nm, die Beads sind bis zu 2 μm dick. Im Vergleich zu den Fasern die ohne Zugabe von Pyridin gesponnen wurden, ist zu erkennen, dass die Mehrzahl der Beads deutlich dünner und in Faserrichtung verstreckt ist. Eine weitere Erhöhung der Spannung oder des Pyridinanteils brachten jedoch keine weitere Verbesserungen.

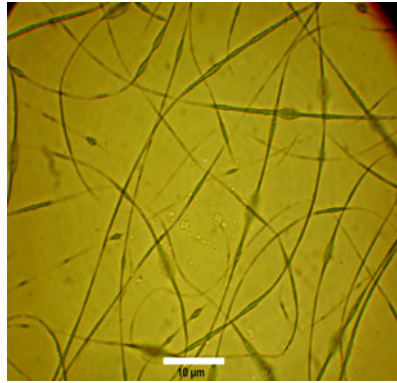


Abb. 43: Nanofasern aus Polysulfon, 20 % in DMF mit 1 % Pyridin

Da das Testen weiterer Salze nur eingeschränkt erfolgversprechend schien, wurde stattdessen das Lösungsmittel gewechselt. Es wurde eine 17 % Lösung des Polysulfons in Dichlormethan hergestellt und wiederum bei verschiedenen Spannungen versponnen. Durch Zugabe von 2 % BTBAB zu der Lösung konnten bei einer Spannung von 28 kV schließlich beadffreie Fasern erhalten werden. Die Dicke der erhaltenen Fasern beträgt dabei ca. 700 nm (Abb. 44).

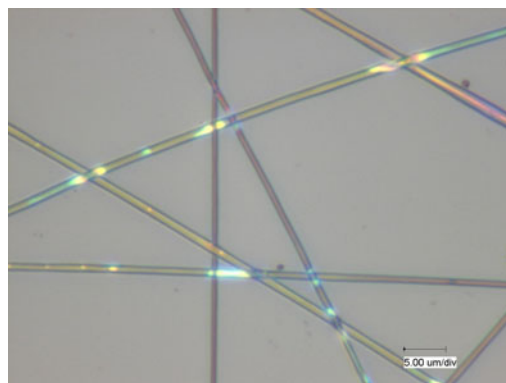
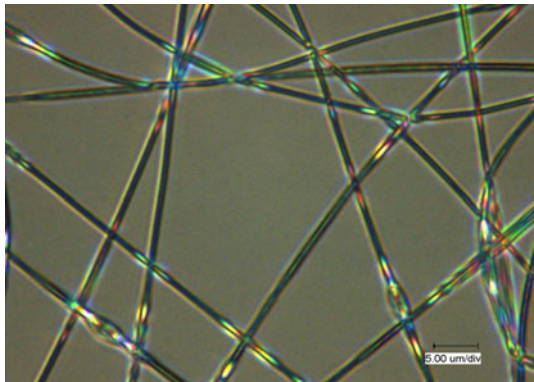


Abb. 44: Elektrogenespinnene Fasern aus Polysulfon, 20 % in Dichlormethan mit 2 % BTBAB

Elektrospinnen von Polyethersulfon (Ultrason E 2020 P)

Das Polyethersulfon wurde in DMF gelöst und als Konzentration wurde 25 % gewählt, da geringere Konzentrationen ausschließlich zu Elektrospraying führten. Bei einer Spannung von 25 kV ließen sich problemlos glatte Fasern mit einem Durchmesser von 700 bis 800 nm erzeugen (Abb. 45).

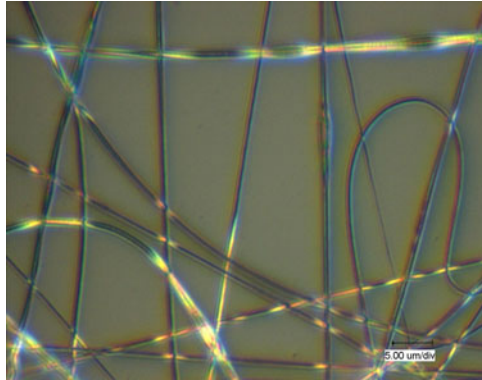


*Abb. 45: Elektrogesponnene Fasern
aus Ultrason E 2020 P, 25 % in DMF*

Der Spinnvorgang hängt auffällig von der Luftfeuchtigkeit ab. Bei besonders trockener Luft (< 20 % Luftfeuchtigkeit) werden überwiegend Tropfen abgeschieden und die entstehenden Fasern enthalten zahlreiche, mehrere Mikrometer dicke Beads. Eine Erhöhung der Luftfeuchtigkeit auf ein normales Maß von 45 bis 55 % macht wieder glatte Fasern wie in Abb. 45 gezeigt zugänglich. Die Lösung zeigt eine ausgeprägte Tendenz zur Gelbildung, nach längerem Stehenlassen von zwei Tagen oder mehr bildete sich reproduzierbar ein festes Gel. Durch kurzes Erwärmen auf 70° C lässt sie sich jedoch leicht wieder verflüssigen und verspinnen.

Elektrospinnen von Polyethersulfon (Ultrason E 6020 P)

Ultrason E 6020 P unterscheidet sich vom vorherigen Polymer Ultrason E 2020 P nur durch ein höheres Molekulargewicht. Es konnte daher unter fast identischen Bedingungen versponnen werden. Aufgrund des höheren Molekulargewichtes konnten bereits aus einer 20 % Lösung in DMF beadfreie Fasern mit einem Durchmesser von 600 bis 700 nm hergestellt werden (Abb. 46).

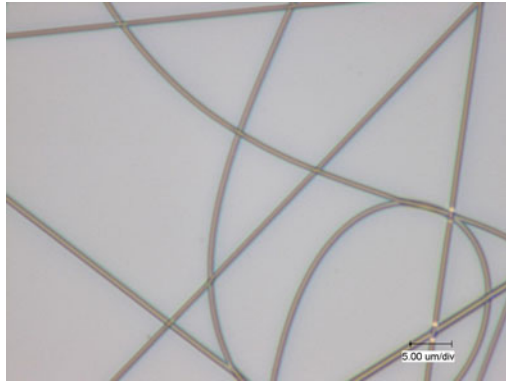


*Abb. 46: Elektrogespinnene
Fasern aus Ultrason E 6020 P,
20 % in DMF*

Elektrospinnen von PA 6/6T (Ultramid TKR 4350)

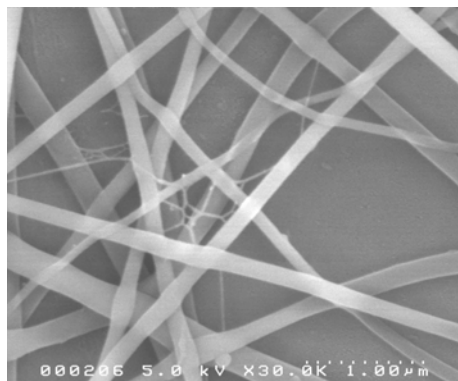
PA 6/6T ist ein Copolymer aus ϵ -Caprolactam, Terephthalsäure und Hexamethyldiamin. Es ist vor allem aufgrund seiner guten mechanischen Eigenschaften interessant, die es deutlich von anderen Polyamiden abhebt.

Im Gegensatz zu anderen, bereits häufig versponnenen Polyamiden wie PA 6 und PA 66, lässt sich PA 6/6T nicht in Ameisensäure lösen. Eine Versuchsreihe mit verschiedenen anderen Säuren ergab, dass es sich gut in Trifluoressigsäure (TFA) auflöst und daraus auch verspinnen lässt. Aus einer 10 % Lösung in TFA werden bei einer Spannung von 25 kV wie in Abb. 47 gezeigt glatte Fasern mit einem Durchmesser von 200 bis 300 nm abgeschieden.



*Abb. 47: Elektrogenessponnene
Fasern aus PA 6/6T, 10% in TFA*

Auf der in Abb. 48 gezeigten elektronenmikroskopischen Aufnahme sieht man ein Netzwerk aus sehr dünnen Fasern mit einem Durchmesser von weniger als 50 nm, die an einigen Stellen zwischen den normal dicken Nanofasern gespannt sind. Dieser Effekt tritt auch bei anderen Polyamiden gelegentlich auf, die Gründe für die Entstehung solcher Strukturen sind bisher jedoch ungeklärt.



*Abb. 48: Elektronenmikros-
kopische Aufnahme von
Nanofasern aus PA 6/6T*

4.3 Mechanische Eigenschaften von Nanofaservliesen

Eines der Hauptziele der Arbeiten war es, die Eignung von Nanofasern zur mechanischen Verstärkung von Polymeren zu untersuchen. Die wichtigste Grundvoraussetzung dafür ist, dass die Nanofasern bessere mechanische Eigenschaften besitzen als die zu verstärkende Matrix. Die mechanischen Eigenschaften von Polymermaterialien werden wie in Abschnitt 2.3 beschrieben meistens durch Zug-Dehnungsmessungen ermittelt.

Aus diesem Grunde wurden auch die Nanofaservliese auf diese Weise untersucht, dazu wurde ein "Miniature materials tester" (kurz Minimat) von Polymer Laboratories verwendet.

Da die Nanofaservliese eine extrem hohe Porosität von bis zu 95 % besitzen, ist es im Gegensatz zu massiven Probenkörpern nicht trivial aus den gemessenen Zugkräften die Zugspannungen zu berechnen, da sich der Materialquerschnitt nicht direkt messen lässt. Behelfsweise wurde daher für die Proben ein effektiver Querschnitt berechnet, indem Länge, Breite und Gewicht der verwendeten Nanofasermattenstücke möglichst genau vermessen wurden. Mit Hilfe der Dichte des jeweiligen Polymers wurde dann ein effektiver Materialquerschnitt nach der Formel

$$A = \frac{m}{\rho l h}$$

berechnet, wobei A die Querschnittsfläche, ρ die Dichte des Polymers, m die Masse und l und h Länge bzw. Breite des Fasermattenstückes sind.

Es zeigte sich im Verlauf der verschiedenen Messungen, dass die Schwankungsbreite der Messwerte innerhalb einer Messreihe sehr hoch ausfallen kann. Dies ist einerseits ein generell bei Zug-Dehnungsmessungen auftretendes Phänomen, andererseits wird es im vorliegenden Falle durch die Ungenauigkeit der Bestimmung des Querschnitts und experimentelle Schwierigkeiten beim Einspannen und Fixieren der empfindlichen Faserproben noch verstärkt. Aus diesen Gründen sollten die Absolutwerte wie z.B. die gemessenen Young-Moduli mit Vorsicht

betrachtet werden und sind nicht unbedingt mit an anderen Geräten gemessenen Werten vergleichbar. Trotzdem sind die Werte zumindest untereinander gut vergleichbar und zeigen klar reproduzierbare Unterschiede zwischen den getesteten Nanofaserproben.

Es wurden Polyethersulfon (Ultrason E 2020 P) sowie PA 6/6T zu Fasern versponnen und anschließend vermessen. Da die Zug-Dehnungsmessungen einer erheblichen Streuung unterliegen, wurde jede Messung mindestens fünf Mal wiederholt. Offensichtlich fehlerhafte Messungen, die meist durch Beschädigen der Probe beim Einspannen entstanden sind, wurden verworfen und sind im Folgenden nicht aufgeführt.

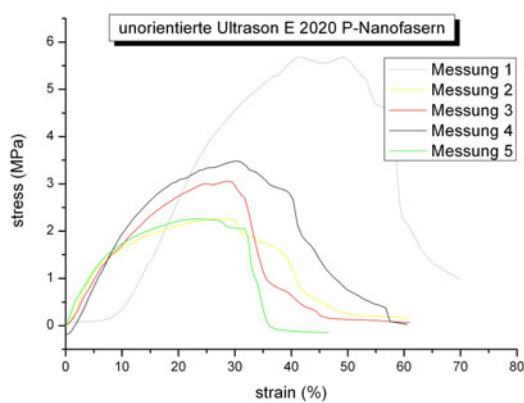


Abb. 49: Zug-Dehnungsmessungen an unorientierten PES-Fasern

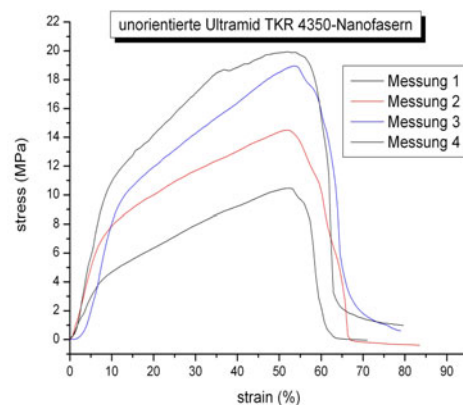


Abb. 50: Zug-Dehnungsmessungen an unorientierten PA 6/6T-Fasern

Die Abb. 49 und 50 zeigen die Zug-Dehnungskurven unorientierter Faservliese aus PA 6/6T und PES im direkten Vergleich. Auffällig ist die deutlich nach oben abweichende Messung 1 in Abb. 49. Der Grund für diese Abweichungen ist unbekannt. Ansonsten zeigen die Messkurven zwar eine erwartungsgemäß breite Streuung, die aus den Kurven bestimmbaren Kenngrößen Young-Modul und Reißdehnung liegen aber dennoch relativ dicht zusammen.

Die Messungen an den Nanofaservliesen weisen eine deutlich andere Kurvenform als Messungen an massiven Probenkörpern auf. Während diese an einem definierten Punkt, der Reißdehnung ϵ_R , reißen zeigt sich bei den Messungen an den Nanofaservliesen ein langsamerer Abfall vom Maximum der Zugspannung auf Null. Dies gilt besonders für die PES-Nanofasern bei denen die Kurve sukzessive abfällt.

Dieser Unterschied erklärt sich durch die Vielzahl eingespannter Fasern die alle eine andere Orientierung zur Zugrichtung aufweisen. Dies hat zur Folge, dass manche Fasern früher reißen als andere. Einige wenige reißen selbst bei Erreichen einer Zugspannung von Null nicht vollständig ab. Speziell bei den PES-Fasern lässt sich daher kein eindeutiger Reißpunkt bestimmen. Ersatzweise wird daher bei den Nanofasernproben das jeweilige Kurvenmaximum als Reißpunkt angesehen. Aus den Messwerten lässt sich für die unorientierten PA6/6T-Fasern ein Modul von ca. 100 MPa ermitteln, die Reißdehnung liegt bei ca. 53 %. Für PES ergibt sich ein Modul von ca. 20 MPa und eine Reißdehnung von ca. 28 %.

Um den Einfluss der Faserorientierung zu untersuchen, wurden auf Rolle orientierte Nanofaser hergestellt und ebenfalls vermessen (Abb. 51 und 52).

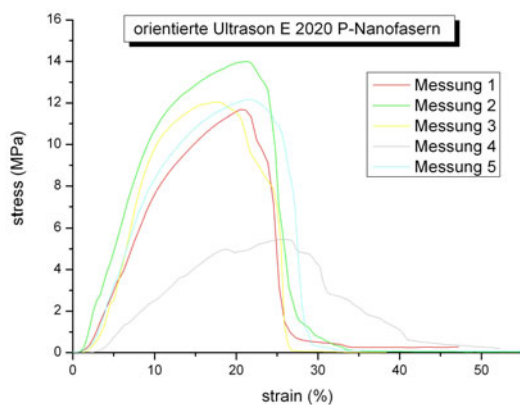


Abb. 51: Zug-Dehnungsmessungen an orientierten PES-Fasern

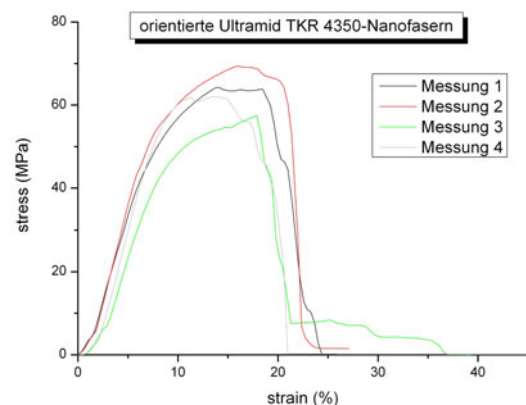


Abb. 52: Zug-Dehnungsmessungen an orientierten PA 6/6T-Fasern

Die orientierten Fasern besitzen ein deutlich höheres Modul als die unorientierten, bei PES ist es ca. fünf Mal, bei den PA6/6T-Nanofasern sogar neun Mal größer. Die höhere Belastbarkeit von PA 6/6T-Nanofasern zeigt sich also auch in den Messungen an orientierten Fasern. Die Reißdehnung hingegen hat sich verringert, im Falle von PES um ein ca. ein Drittel von 28 % auf 20 %, während sie beim PA 6/6T auf weniger als die Hälfte gesunken ist. Dieser Unterschied im Effekt der Orientierung liegt wahrscheinlich am unterschiedlich guten Orientierungsgrad der verschiedenen Polymerfasern. Da die PES und PA 6/6T-Fasern sich in Material, Spinnbedingungen, Dicke usw. unterscheiden, ist offenkundig auch der Grad der

erreichbaren Orientierung bei Spinnen der Fasern auf Rolle unterschiedlich.

Die aus den Zug-Dehnungskurven ermittelten Werte sind im folgenden nochmals in Tabelle 4 zusammengefasst.

	Young-Modul	Reißdehnung	Reißfestigkeit
PES-Nanofasern, unorientiert	20 MPa	28 %	12 MPa
PES-Nanofasern, orientiert	100 MPa	20 %	3 MPa
PA6/6T-Nanofasern, unorientiert	100 MPa	53 %	16 MPa
PA6/6T-Nanofasern, orientiert	900 MPa	18 %	60 MPa

Tabelle 4: Übersicht der mechanischen Eigenschaften der Nanofaservliese

Das errechnete Modul der beiden Polymere unterscheidet sich ganz erheblich, obwohl im Bulkmaterial beide ein ähnlich großes Modul besitzen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Fasern eine unterschiedliche intrinsische Orientierung besitzen. So konnten Dersch et al. zeigen, dass elektrogesponnene PA 6-Nanofasern eine vom Bulkmaterial abweichende intrinsische Ordnung besitzen [39]. Der Frage wie die intrinsische Ordnung der elektrogesponnenen Fasern aussieht wird in Abschnitt 4.4 nachgegangen. Eine andere mögliche Erklärung ist eine unterschiedliche Anordnung der Fasern innerhalb der Vliese, z.B. ein unterschiedlicher hoher Orientierungsgrad, unterschiedlich große Wechselwirkungen der Fasern untereinander etc.

Interessant ist der Vergleich der an Nanofaservliesen gemessenen Werte mit denen des Bulkmaterials. Dies wird im Folgenden am Beispiel der PA 6/6T-Fasern erörtert. Die Argumentation trifft auf PES-Nanofasern jedoch genau so zu. Die aus der Literatur bekannten mechanischen Eigenschaften für PA6/6T [65] sind in Tabelle 5 dargestellt.

Young-Modul	3200 MPa
Reißfestigkeit	90 MPa
Reißdehnung	11.5 %

Tabelle 5: Übersicht der mechanischen Eigenschaften von PA6/6T im Bulkmaterial

Vergleicht man die Literaturwerte zu den mechanischen Eigenschaften von PA 6/6T mit den an Fasern gemessenen Werten fällt zunächst auf, dass das gemessene Young-Modul der Faservliese ganz erheblich geringer ist als das des Bulkmaterials, an unorientierten PA 6/6T-Fasern zeigt sich eine Abweichung um den Faktor 35. Diese Diskrepanz ist so groß, dass sie nicht allein durch die eingeschränkte Messgenauigkeit der verwendeten Methode erklärt werden kann.

Die Ursache liegt in der mangelnden Ausrichtung der Fasern innerhalb der Vliese. Bei zufälliger Orientierung der Nanofasern wirken bei Verstreckung der Fasermatten auf die unterschiedlich ausgerichteten Fasern unterschiedliche Kräfte. Auf Fasern die zufällig exakt in Zugrichtung liegen, wirken dieselben Kräfte wie es bei einem massiven Probenkörper der Fall wäre. Die große Mehrheit der Fasern wird jedoch in einer um einen gewissen Winkel abweichenden Orientierung vorliegen. Diese Fasern werden bei Verstreckung der Probe zunächst in Zugrichtung ausgerichtet und erst anschließend gedehnt. Andere Fasern wiederum liegen annähernd orthogonal zur Zugrichtung, so dass sie gar nicht gestreckt werden. Das gemessene Zug-Dehnungsdiagramm bildet daher also im Unterschied zu einer Messung an einem massiven Probenkörper nicht nur die Dehnung des Materials ab, sondern die Summe verschiedener Prozesse.

Da zu jedem Zeitpunkt der Messung immer nur ein gewisser Teil des in der Probe vorhandenen Materials tatsächlich gedehnt wird, die entstehenden Zugspannung jedoch anhand der gesamten Menge des vorhandenen Materials berechnet wird, ergeben sich aus den Messungen sehr viel geringere Werte für Young-Modul und Reißfestigkeit als man erwarten würde.

Dadurch lassen sich auch das deutlich höhere Modul und die höhere Reißfestigkeit orientierter Faservliese gegenüber unorientierten erklären. Da in diesem Falle die anfängliche Ausrichtung der Fasern in Zugrichtung deutlich höher ist, wird ein größerer Anteil der vorhandenen Fasern während der Messung tatsächlich gedehnt. Da das gemessene Young-Modul immer noch um Faktor 3.5 unter dem des Bulkmaterials liegt, stellt dieser Anteil jedoch immer noch nur eine Minderheit der Fasern dar.

Auch die gemessene Reißdehnung weicht aufgrund der mangelnden Orientierung der Fasern erheblich von den Literaturwerten ab. Da der Großteil der Fasern erst in Zugrichtung ausgerichtet werden muss, wird die Nanofasermatte verstreckt, ohne dass dabei eine nennenswerte Dehnung des Materials selbst stattfindet.

Die gemessene Reißdehnung ist also höher als man erwarten würde. Dieser Effekt wird ebenfalls durch die orientierte Abscheidung der Nanofasern verringert.

Die durchgeführten Versuche zeigen, dass sich die mechanischen Eigenschaften elektrogesponnener Nanofaservliese erheblich von denen des Bulkmaterials unterscheiden. Die Eigenschaften werden dabei wesentlich durch die Anordnung der Fasern innerhalb der Fasermatten bestimmt. Insgesamt sind die Nanofaservliese deshalb weniger mechanisch stabil als das entsprechende Bulkmaterial. Für den Einsatz in der mechanischen Verstärkung sind Nanofasermatten vermutlich also ungeeignet.

Von einzelnen Nanofasern hingegen würde man aufgrund des Größeneffektes bessere mechanische Eigenschaften als im Bulkmaterial erwarten. Dies wurde auch bereits durch Messungen der mechanischen Eigenschaften von Einzelfasern belegt. So befestigten Vancso et al. eine einzelne PAN-Nanofaser an eine AFM-Spitze und übten mit einem Mikromanipulator vom anderen Ende der Faser eine Zugdehnung aus [43]. Über die Auslenkung der AFM-Spitze konnten sie dann das Modul der Fasern bestimmen. Sie fanden dabei, dass die Fasern ein höheres Young-Modul aufweisen als das Bulkmaterial. Auch wenn diese Methode zweifellos interessante Auskünfte über das Modul der hier gemessenen PA6/6T- und PES-Fasern liefern könnte, so ist sie experimentell extrem aufwändig weswegen auf derartige Messungen verzichtet wurde.

4.4 Intrinsische Ordnung elektrogesponnener Nanofasern

Aus den Messungen der mechanischen Eigenschaften ergibt sich die Frage, wie die Kristallinität bzw. allgemein die intrinsische Ordnung der elektrogesponnenen Fasern aussieht. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Polyamid 6-Nanofasern eine im Vergleich zum Bulkmaterial reduzierte Kristallinität besitzen, da die Kristallisation aufgrund der extrem schnellen Strukturbildung während des Elektrospinnens unterdrückt wird [39]. Die Kristallinität lässt sich jedoch durch thermische Behandlung der Nanofasern wieder herstellen. Dem gegenüber stehen Vermutungen, dass sich in PAN-Nanofasern durch die starke Verstreckung des Jets während des Elektrospinnens eine Ausrichtung der Ketten in Faserrichtung ausbildet [43]. In anderen Fällen konnte eine Ausrichtung der Polymerketten [41] bzw. Kristallite [42] bereits nachgewiesen werden.

Um die innere Struktur der elektrogesponnenen PA 6/6T-Nanofasern zu untersuchen wurden die Fasern mittels Röntgenbeugung untersucht (Abb. 53).

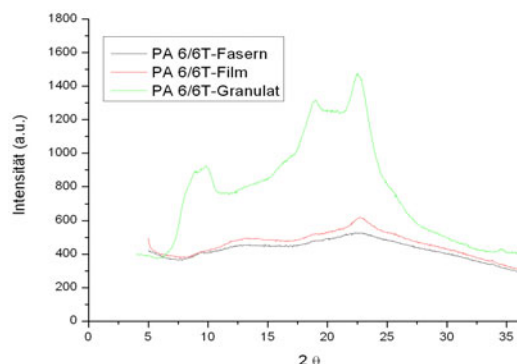


Abb. 53: Röntgenbeugung an PA6/6T-Nanofasern und Vergleichsproben

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kristallinität der Nanofasern erheblich geringer ist als die des Bulkmaterials. Dies entspricht auch den Erwartungen, da die Kristallisation aufgrund der sehr schnellen Evaporation des Lösungsmittels während des Elektrospinnens stark eingeschränkt wird. Derselbe Effekt zeigt sich auch an den vergleichsweise durchgeführten Messungen an spingecoateten PA 6/6T-Filmen.

In Anlehnung an die aus der Literatur bekannten Versuche mit PA 6-Nanofasern wurde versucht, die Kristallinität durch thermische Behandlung der Fasern wiederherzustellen. Dazu wurden die Fasern bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich lange getempert und anschließend die Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung untersucht. Einige Beispiele der getemperten Proben sind in Abb. 54 gezeigt.

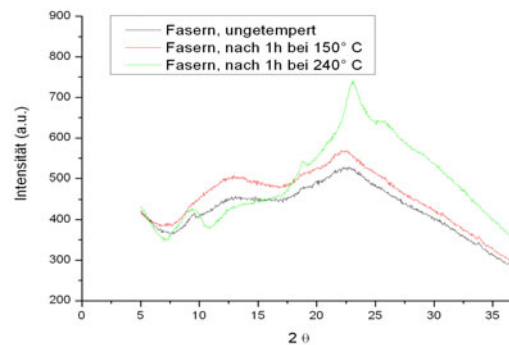


Abb. 54: Röntgenbeugung an PA6/6T-Nanofasern vor und nach Tempern

In keinem Falle konnte die Kristallinität der Fasern signifikant erhöht werden. Zwar zeigt sich nach Tempern bei 240 °C für eine Stunden eine leichte Verbesserung, allerdings kommt es unter diesen Versuchsbedingungen bereits zu einer bräunlichen Verfärbung der Proben, die durch den beginnenden thermischen Abbau des Polymers verursacht werden. Zum Vergleich wurden DSC-Messungen an PA6/6T-Filmen angefertigt (Abb. 55). Eine Kristallinitätsänderung sollte dabei durch eine Verschiebung des Schmelzpunktes erkennbar sein. Auch diese Messungen ergaben jedoch keine Hinweise auf eine Veränderung der Kristallinität.

Offenkundig lässt sich die Kristallinität des Bulkmaterials in den Fasern nicht durch Tempern wiederherstellen bzw. zumindest nicht ohne das bereits thermische Abbauprozesse des Polymers einsetzen. Da über die Kristallstruktur von PA 6/6T nur wenig bekannt ist, sind die Gründe dafür unbekannt. Möglicherweise verläuft der Kristallisationsprozess bei PA 6/6T auch so langsam ab, dass er innerhalb der Messzeit von ca. 4 Stunden nicht beobachtet werden kann.

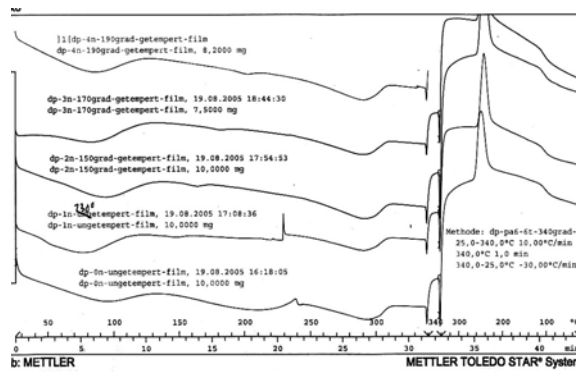


Abb. 55: DSC-Messungen an verschiedenen PA6/6T-Filmen

Auch an PES-Fasern wurden Röntgenbeugungsmessungen vorgenommen um zu untersuchen, ob innerhalb der Fasern eine Ausrichtung der Ketten in Richtung der Faserachse vorliegt. Dazu wurden orientierte PES-Fasern sowohl in Richtung der Faserorientierung als auch senkrecht dazu vermessen (Abb. 56).

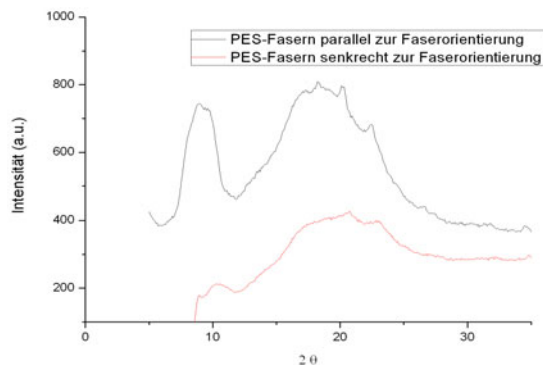


Abb. 56: Röntgenbeugung an orientierten PES-Nanofasern

Man erkennt in beiden Fällen einen breiten Halo von ca. 12 bis 25°. Dies entspricht dem aus der Literatur bekannten Röntgenbeugungsbild von PES im Bulkmaterial [66]. Die Messungen parallel und senkrecht zur Faserrichtung zeigen keinen signifikanten Unterschied im Diffraktogramm. Die bei der Messungen parallel zur Faserorientierung etwas besser ausgebildeten Signalspitzen auf dem Halo sind lediglich auf die Unterschiede in der Signalintensität zurückzuführen. Das Signal bei 10° stammt vom zum Fixieren der Fasern verwendeten doppelseitigen Klebeband.

Die Röntgenbeugungsmessungen geben also keinen Hinweis darauf, dass eine Vorzugsorientierung der Ketten innerhalb der Fasern vorliegt.

Diese Erkenntnisse zur intrinsischen Orientierung von PA 6/6T und PES-Nanofasern können nicht erklären, wieso die Nanofasern ein so unterschiedliches mechanisches Verhalten aufweisen. Im Gegenteil wäre aufgrund der erniedrigten Kristallinität der PA 6/6T-Fasern zu erwarten, dass diese schlechtere mechanische Eigenschaften aufweisen. Offenbar wird die mechanische Stabilität der Nanofaservliese im vorliegenden Falle jedoch nicht maßgeblich von der intrinsische Ordnung der Fasern beeinflusst. Stattdessen ist vor allem die Anordnung der Fasern innerhalb der Vliese entscheidend.

4.5. Verwendung von Nanofaservliesen zur mechanischen Verstärkung

Die Messungen der mechanischen Eigenschaften von Nanofaservliesen legen nahe, dass solche Vliese grundsätzlich eher ungeeignet zur mechanischen Verstärkung sind. Um dies zu überprüfen, wurde ein einfaches Modellsystem getestet, bei dem ein Nanofaservlies zwischen zwei Filmen durch Zusammenpressen der Schichten unter hohem Druck und hohen Temperaturen eingebettet wurde.

Als Filmmaterial wurde dabei Polyamid 6 gewählt. Zur Verstärkung boten sich aufgrund der etwas besseren Ergebnisse bei den Messungen der mechanischen Eigenschaften orientierte PA 6/6T-Fasern an. Es zeigte sich jedoch im Verlauf der Versuche, dass die PA 6/6T-Fasern beim Heißpressen des Komposits zerfließen, so dass keine sinnvollen Messungen an diesem System möglich waren. Aus diesem Grund wurde bei den Versuchen auf orientierte PES-Fasern zurückgegriffen.

Für die Versuche wurden PA 6-Filme spingecoated und ein Stück einer PES-Fasermatte bei 100 bar und 180 °C mit den Filmen zu einem Komposit gepresst. Es wurden Proben mit 0, 10 und 40 % Beladung der PA 6-Matrix mit Nanofasern hergestellt. Anschließend wurden mit dem Minimat Zug-Dehnungskurven der Materialien aufgenommen. Die Messergebnisse der verschiedenen Kompositmaterialien sind in Abb. 57 dargestellt.

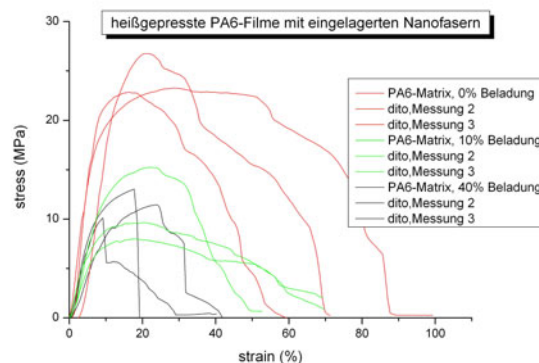


Abb. 57: Zug-Dehnungsmessungen an heißgepressten Filmen mit Nanofasern

Es zeigt sich, dass das Einbetten der Nanofasern die mechanischen Eigenschaften der Matrix eher verschlechtert, wobei sich die Proben mit 10 und 40 % Beladung im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheiden da die Schwankungsbreite der Messkurven sehr hoch ist. Die ermittelten Kennwerte der Kompositproben sind in Tabelle 6 dargestellt.

	<i>Young-Modul</i>	<i>Reißdehnung</i>
PA 6-Filme ohne Fasern	300 MPa	20 - 30 %
PA 6-Filme mit 10 % Fasern	110 - 130 MPa	20 - 30 %
PA 6-Filme mit 40 % Fasern	100 - 150 MPa	10 - 25 %

Tabelle 6: *Übersicht der mechanischen Eigenschaften der heißgepressten Filme*

Wie erwartet, bewirken die Nanofasermatten aufgrund ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften keine Verstärkung der Matrix. Weitere Ursachen dieser Ergebnisse sind vor allem in der Wahl des Modellsystems zu suchen. Problematisch ist daran, dass eine Verschmelzung der drei Schichten zu einem kompakten Kompositmaterial nicht gleichmäßig auf der ganzen Länge der Proben erfolgt, sondern ein so genanntes Layering des Materials entsteht. Dies bedeutet, dass die kompakte Fasermatte nicht homogen in das Material eingebettet wird, sondern eine Schichtstruktur entsteht, die mechanisch instabil ist. Die Fasermatte wirkt so eher als Sollbruchstelle denn als Verstärkungselement.

Generell scheint die Einbettung einer kompakten Fasermatte erwartungsgemäß kein erfolgversprechender Weg zur mechanischen Verstärkung zu sein. Die schlechten mechanischen Eigenschaften der Nanofaservliese disqualifizieren sie für diese Aufgabe. Diese Erkenntnisse decken sich auch mit Angaben in der Literatur. Reneker et al. konnten durch Eingießen einer Fasermatte in ein anschließend ausgehärtetes Epoxidharz zwar das Auftreten des Layering verhindern, es ergab sich trotzdem jedoch nur eine marginale Verbesserung der Reißfestigkeit [25].

Sehr viel besser geeignet zur Verstärkung wären einzelne in der Matrix dispergierte Nanofasern. Eine solche Vereinzelung liegt auch bei den etablierten industriellen Methoden der Glasfaserverstärkung vor.

4.6 Erzeugung einzelner Nanofasern und deren Einarbeitung in eine Matrix

Um eine Verstärkung mit Einzelfasern testen zu können und die Verwendbarkeit von Nanofasern für die mechanische Verstärkung zu analysieren, müssen zunächst geeignete Modellsysteme gewählt werden an denen entsprechende Untersuchungen durchführbar sind. Insbesondere müssen Wege gefunden werden, die homogene Verteilung einzelner Nanofasern in einer Matrix sicherzustellen. Dies ist keineswegs trivial, da Nanofasern im Gegensatz zu Glas- oder Kohlefasern nicht spröde sind und sich nicht granulieren und mit einem Polymer vermischen lassen, sondern durch Haftung und Verschlaufung der Fasern watteartige Nanofaservliese ausbilden.

Es wurden im Folgenden daher einige Methoden zur Einarbeitung von Nanofasern in eine Matrix untersucht und überprüft, ob und wie sich eine möglichst homogene Verteilung der Fasern erreichen lässt. Erfolgversprechende Systeme wurden anschließend als Modellsysteme für die mechanische Verstärkung getestet. Dazu mussten jedoch zunächst Methoden gefunden werden, mit denen einzelne Fasern erzeugt werden können.

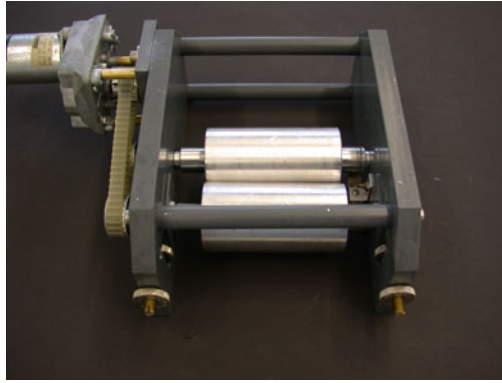
4.6.1 Faservereinzelnung während des Elektrosinnens

Bei dem herkömmlichen Verfahren zur Herstellung elektrogessponnener Fasern werden die Fasern in Form eines watteartigen Vlieses abgeschieden. Von einem solchen Vlies ausgehend erscheint es kaum möglich, die Fasern wieder zu vereinzeln. Um diesen Schritt von vornherein zu umgehen, wurde versucht, die Fasern bereits während der Abscheidung in eine Matrix einzubringen und in dieser zu verteilen.

In Vorversuchen wurde zunächst ein einfaches Modellsystem getestet, bei dem die Fasern in eine rührende Polymerlösung gesponnen wurden. Aufgrund der Oberflächenspannung des Lösungsmittels wurden die Nanofasern jedoch fast ausschließlich auf der Oberfläche der Lösung abgeschieden. Bei höheren Rührgeschwindigkeiten wurden die Fasern im Flüssigkeitsstrudel hingegen an den Boden des Gefäßes gezogen und setzten sich dabei am Rührfisch fest.

Da sich auf diesem Wege keine zufriedenstellende Dispergierung erreichen lässt, wurde der Ansatz abgewandelt um zusätzliche Kräfte einzubringen, die für eine bessere Verteilung der Fasern sorgen sollen. Als Vorbild diente dabei die Methode des Kalandrierens. Beim Kalandrieren werden Polymerschmelzen auf zwei gegenläufig rotierende, beheizte Rollen aufgebracht und durch die auftretenden Scherkräfte im Spalt zwischen den beiden Rollen vermischt.

Es wurde ein Gerät entworfen und gebaut, dass als Gegenelektrode während des Elektrosinnens dient, wobei die Fasern auf zwei rotierenden Rollen abgeschieden werden. Eine Faserabscheidung auf einer rotierenden Rolle ist unter anderem zum Orientieren von Nanofasern eine geläufige Methode. In unserem Aufbau wird auf die Rollen gleichzeitig eine Polymerlösung aufgebracht, indem die Rollen in ein Reservoir der Lösung eingetaucht werden. Durch die Scherkräfte im Spalt zwischen den Rollen werden dann bei jeder Umdrehung Fasern und Polymerlösung miteinander vermischt. Die Apparatur ist in Abb. 58 gezeigt. In der von uns entworfenen Testapparatur wurde aus praktischen Gründen auf eine Heizung für die Rollen verzichtet, so dass die Experimente nur mit Polymerlösungen durchgeführt werden konnten.



*Abb. 58: Selbst entwickelte
Apparatur zum Elektrosponnen in
eine flüssige Matrix*

Mit dieser Testapparatur wurden verschiedene Matrix/Faser-Systeme untersucht. Die wichtigste Voraussetzung dabei ist, dass sich das Fasermaterial nicht im Solvenz der Matrixlösung auflöst. Zunächst wurde untersucht, inwieweit das verwendete Setup überhaupt geeignet ist, eine Verteilung der Fasern in der Matrix durch Scherkräfte zu gewährleisten. Dazu wurden Polystyrol-Fasern in Silikonöl eingesponnen. Die Verteilung der Fasern ist dabei sehr unbefriedigend, da sich fast ausschließlich größere Flocken und Faseragglomerate bilden.

Als weiteres Testsystem wurde das Einspinnen von PS in eine wässrige 2 % Polyethylenoxid(PEO)-Lösung untersucht. Die in die Matrixlösung eingebrachte Menge an Fasern und damit der Beladungsgrad der Matrix ist nur sehr aufwändig direkt bestimmbar, anhand der Spindauer kann jedoch die eingesponnene Fasermenge abgeschätzt werden. Bei den durchgeführten Versuchen mit 2 % PEO-Lösung ergab sich aus dieser Schätzung ein Beladungsgrad von 3 bis 4 % Polystyrol.

Um die Faserverteilung innerhalb der Matrix zu untersuchen wurde aus der 2 % PEO-Matrixlösung nach dem Einspinnen der Nanofasern Filme hergestellt. Untersuchungen dieser Proben mit optischer Mikroskopie und TEM ergaben keine Hinweise darauf, dass neben den mit bloßem Auge sichtbaren großen Agglomeraten auch besser dispergierte oder sogar vereinzelt Fasern in der Matrix vorliegen (Abb. 59).

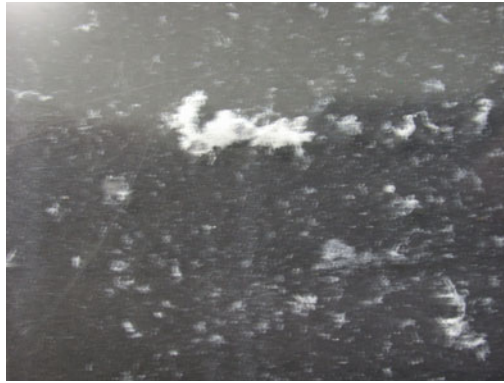


Abb. 59: Agglomerate von PS-Nanofasern in einer 2 % PEO-Lösung

Deutlich bessere Ergebnisse wurden bei Verwendung von 4 % PEO-Lösung als flüssiger Matrix erzielt. Es sind zwar auch hier mit bloßem Auge zahlreiche Faseragglomerate zu erkennen, diese sind jedoch deutlich kleiner. Mikroskop- und TEM-Aufnahmen an aus der Lösung gegossenen Filmen ließen vermuten, dass daneben auch vereinzelte Fasern in der Matrix vorliegen. Aufgrund der Dicke der Filme und des trotz Anfärbung des PS mit Rutheniumtetroxid unzureichenden Kontrastes bei der Transmissionselektronenmikroskopie konnten jedoch keine verlässlichen Ergebnisse gewonnen werden.

Daher wurden neue Proben präpariert, bei denen der versponnenen PS-Lösung ein wasserunlöslicher Farbstoff (Coumarin 334) beigemischt wurde. Anschließend wurden daraus wieder Filmproben hergestellt und fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen angefertigt (Abb. 60 und 61) anhand derer sich die Verteilung der Fasern in der Matrix leicht analysieren lässt. Die Bilder zeigen, dass die Fasern gut in der Matrix dispergiert sind. Dies ist auch bereits mit bloßen Auge erkennbar, da die gesamte Matrixlösung homogen gelb-grün fluoresziert, obwohl der verwendete Farbstoff in Wasser absolut unlöslich ist und daher nur innerhalb der Fasern vorliegen kann.

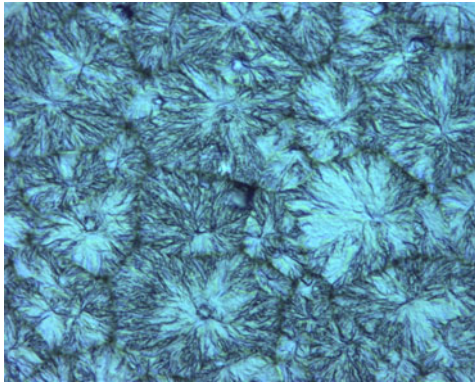


Abb. 60: Auflichtmikroskopische Aufnahme eines PEO-Filmes mit eingelagerten PS-Fasern

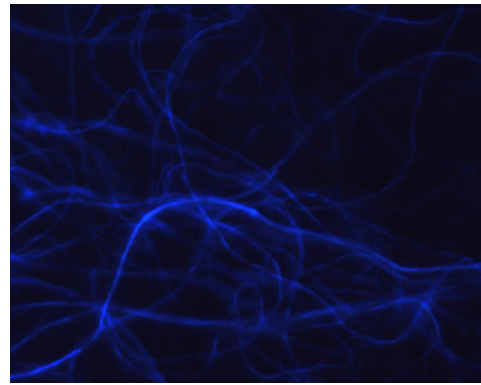


Abb. 61: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme eines PEO-Filmes mit eingelagerten PS-Fasern

Die Faserverteilung ist nicht vollkommen homogen, es konnten jedoch an jeder untersuchten Stelle mehrere vereinzelte Fasern aufgefunden werden.

Der Hauptgrund für die bessere Dispergierung der Fasern in der höher konzentrierten PEO-Lösung liegt in deren höheren Viskosität. Dadurch können im Spalt zwischen den beiden Rollen deutlich höhere Scherkräfte entwickelt werden. Die 2 % Lösung hingegen kann durch den Spalt zwischen den beiden Rollen abfließen, eine Scherung findet dabei kaum statt. Es ist zu vermuten, dass bei Verwendung noch viskoserer Lösungen eine noch bessere Verteilung der Nanofasern erreicht werden könnte. Dies ist mit PEO-Lösungen allerdings nicht durchführbar, da höhere Konzentrationen bereits annähernd feste Gele ausbilden.

Es wurden im Verlaufe der Arbeiten daher noch einige andere Systeme mit viskosen Matrixlösungen untersucht. In all diesen Versuchen trat jedoch auch das Problem der Gelbildung der Lösungen auf. So wurden bei Versuchen mit hochviskosen wässrigen Systemen wie z.B. einer 20 % Lösung von Polyvinylalkohol die Lösungen während der Verarbeitung auf der Rolle innerhalb weniger Minuten inhomogen und gelartig. Auch bei nichtwässrigen Systemen, wie z.B. hochkonzentrierten Lösungen von PES oder Polystyrol in Dimethylformamid, zeigten sich dieselben Probleme. Vermutlich kommt es trotz der hohen Siedepunkte der verwendeten Solvenzen im Laufe der Zeit zur teilweisen Verdampfung des Lösungsmittels. Hauptproblem ist dabei die hohe Oberfläche der Rollen. Da die Lösungen während der Versuche als dünne

Flüssigkeitsfilme auf die Rollen aufgebracht werden, kann das Lösungsmittel sehr schnell verdampfen.

Optimal für die Verarbeitbarkeit auf der Rolle erwies sich Polyisopren. Es ist hochviskos, aber dennoch flüssig und geliert auch nach längerer Zeit (1 bis 2 h) nicht, da es kein Solvenz enthält das Verdampfen könnte. Allerdings löst sich der verwendete Fluoreszenzfarbstoff Coumarin im Polyisopren, daher konnten keine fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden. Aufgrund der dunklen Färbung des Polymers ergaben auch auf- und durchlichtmikroskopische Untersuchungen keine verwertbaren Ergebnisse. Mit bloßem Augen waren zumindest keinerlei Faseragglomerate im Polyisopren erkennbar.

Als Modellsystem zur mechanischen Verstärkung ist Polyisopren jedoch nur von untergeordnetem Interesse. Einerseits müsste es zur Durchführung aussagekräftiger Experimente unter sehr exakt definierten Bedingungen vulkanisiert werden und neue Untersuchungsmethoden zur Analyse der Faserverteilung im Matrixmaterial müssten entwickelt werden. Vor allem aber werden Kautschuke üblicherweise ausschließlich mit Partikeln, insbesondere Ruß, verstärkt und sind aufgrund ihrer speziellen mechanischen Eigenschaften eher ungeeignet zur Verstärkung mit Fasern.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die entwickelte Methode prinzipiell durchaus geeignet ist, Nanofasern bereits während es Elektrospleinnvorgangs in eine Matrix einzuarbeiten. Dies funktioniert jedoch nur mit einer stark eingeschränkten Zahl an Matrixlösungen. Erfolgreich verarbeitbare Systeme, die tatsächlich als Modellsystem für die mechanische Verstärkung von Interesse sein könnten, wurden nicht gefunden.

4.6.2 Zerkleinern und Schneiden von Nanofasern

Wie in vorangehenden Abschnitt gezeigt, ist das Einspinnen der Fasern direkt in eine Matrix nur eingeschränkt erfolgversprechend. Ein anderer Ansatz besteht darin, herkömmliche Faservliese zu spinnen und die Fasern anschließend zu vereinzeln, bevor sie in eine Matrix eingebracht werden. Werden die Fasern kurz geschnitten, so ist zu erwarten, dass sie sich leichter homogen in einer Matrix verteilen lassen als ganze Vliese aus quasi endlosen Fasern. Daher werden im Folgenden verschiedene Wege untersucht, Faservliese zu zerkleinern.

Zerkleinern von Nanofasermatten mit Hilfe eines Ultraturrax-Homogenisators

Für erste Versuche zur Zerkleinerung der Fasern wurde ein so genannter Ultraturrax-Homogenisator verwendet. Dieser besteht ähnlich wie ein gewöhnlicher Pürierstab aus einem rotierenden Messer das von einem Motor angetrieben wird und mehrere Tausend Umdrehungen pro Minute erreichen kann. Ein solcher Ultraturrax wird überwiegend zur Homogenisierung von Emulsionen eingesetzt.

Für die Schnittversuche wurde ein Stück eines PES-Nanofaservlieses in destilliertes Wasser gegeben und mehrmals jeweils einige Minuten mit dem Ultraturrax behandelt. Die Fasermatte wurde dabei zwar grob zerkleinert, es entstanden jedoch überwiegend einige Millimeter große Stücke. Selbst die kleinsten auffindbaren Stücke bestehen noch aus Agglomeraten zahlreicher Fasern (Abb. 62). Die mikroskopische Aufnahme zeigt, dass die Faservliese zwar durch das rotierende Messer zerkleinert, die einzelnen Fasern jedoch nicht voneinander getrennt werden.

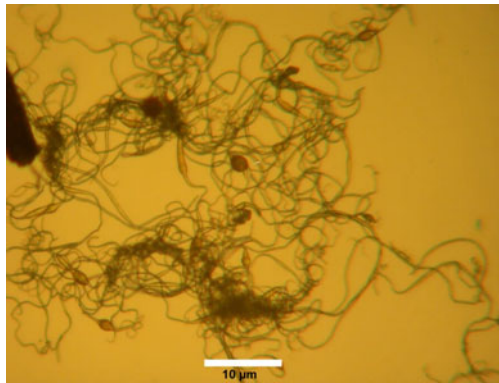


Abb. 62: Stück einer PES-Fasermatte nach Behandlung mit dem Ultraturrax

Die Größe der Fasermattenstücke wird dabei von der Größe des Messers, der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Anwendungsdauer bestimmt. Längere Schnittdauern ergeben dabei auch kleinere Faserstücke. Als problematisch erwies sich jedoch die hohe Flexibilität der Nanofasern. So wickelten sich in den Versuchen die Fasern oftmals um die Antriebswelle des rotierenden Messer. Wenn dies geschieht, werden die Faservliese nicht vom Messer zerkleinert und es ergibt sich auch ein bei längerer Anwendungsdauer kein besseres Ergebnis.

Zerkleinern von Nanofasermatten mit rotierenden Klingen

Parallel dazu von Marcel Thieme in der Arbeitsgruppe von Prof. Greiner durchgeführte Arbeiten haben demgegenüber entscheidende Verbesserungen der Methode erzielen können. Dabei wird statt eines handelsüblichen Ultraturrax ein modifizierter Aufbau mit rotierenden Rasierklingen verwendet. Zudem wird die Fasermatte während des Schnittvorganges in Ethanol dispergiert und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Durch die Kühlung werden die Fasern versprödet und sind daher leichter zu zerkleinern. Mit dieser Methode konnten bereits erfolgreich Polycarbonatnanofasern in Abschnitte von 20-100 µm Länge geschnitten werden. Durch anschließende Behandlung im Ultraschallbad konnten die Polycarbonat-Schnittfasern auch erfolgreich dispergiert und vereinzelt werden. Diese neue Technik zum Schneiden der Fasern wurde nun mit PES und PA6/6T- Nanofasern getestet.

Schnittversuche an PES-Fasern

Die Ergebnisse der Versuche an Polyethersulfonfasern waren nur unbefriedigend. Die PES-Fasern weisen eine sehr starke Adhäsivität auf, so dass ein Großteil der Fasern am Gefäßrand und -boden anhaftet und daher durch die Klingen gar nicht erst erreicht werden kann. Andererseits werden die Fasern bei der Kühlung mit Stickstoff nicht ausreichend versprödet, so dass sie während des Schneidens immer noch flexibel sind. Fasern die trotzdem geschnitten werden konnten haften stark aneinander, so dass statt einzelner Fasern nur Agglomerate erhalten wurden.

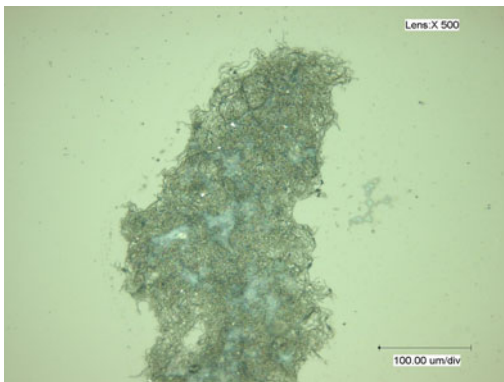


Abb. 63: großes Agglomerat aus zahlreichen PES-Fasern

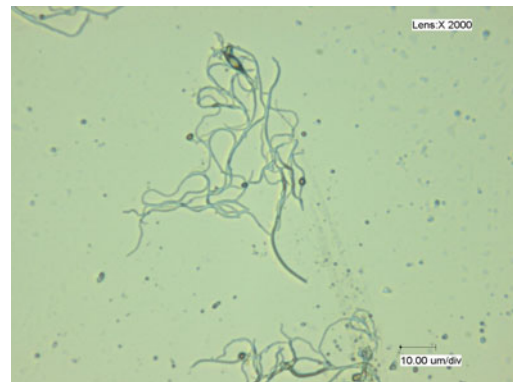


Abb. 64: kleines Agglomerat aus wenigen PES-Fasern

Abb. 63 zeigt ein großes Agglomerat von ca. 1 mm Länge. In Abb. 64 ist ein erheblich kleineres Agglomerat zu sehen, dass aus mehreren zusammengelagerten Einzelfasern besteht. Diese sind offenbar erfolgreich geschnitten worden.

Durch mehrstündige Behandlung im Ultraschallbad lässt sich die Agglomeration der Fasern etwas verringern. Wie in Abb. 65 zu sehen ist, werden die Faseragglomerate dabei zumindest etwas aufgelockert. Dadurch ist zu erkennen, dass die Fasermatte von den Klingen nicht nur grob zerkleinert wurde, sondern die Fasern tatsächlich verkürzt werden, überwiegend in kurze Stücke von ca. 10 bis 30 μm Länge.

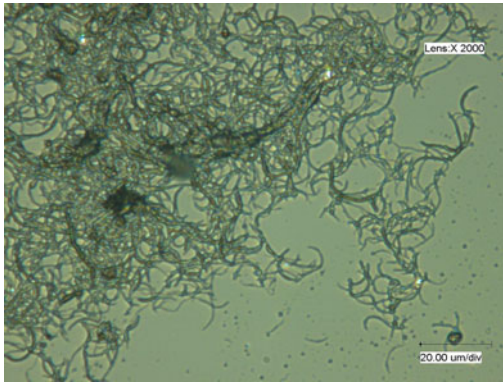


Abb. 65: Agglomerat von Schnittfasern nach Behandlung mit Ultraschall

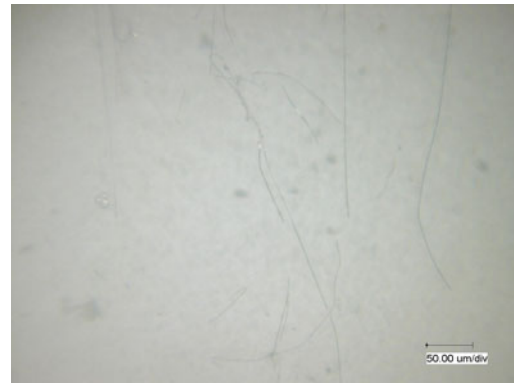


Abb. 66: Fasern aus dem Überstand nach Sedimentation der großen Agglomerate

Lässt man nach der Ultraschallbehandlung die Dispersion etwas stehen, sedimentieren die größeren Faserstücke und lassen sich durch Abpipettieren des Überstandes leicht abtrennen. Dabei trennt man zwar auch den Großteil der eingesetzten Fasern ab, erhält jedoch fast ausschließlich vereinzelte Faserstücke (Abb. 66). Man findet dann überwiegend längere Faserstücke mit einer Länge von 200 bis 400 µm. Offenbar liegen in der Dispersion neben den Agglomeraten aus kürzeren Fasern auch einige vereinzelte längere Fasern vor. Diese machen jedoch nur einen kleinen Bruchteil sämtlicher Fasern aus.

Das Hauptproblem beim Zerkleinern der PES-Fasern ist einerseits die gute Haftung der Fasern aneinander, was eine ausgeprägten Tendenz der Fasern zu Agglomeration zur Folge hat. Andererseits werden die Fasern unter Kühlung nur unzureichend versprödet, was das Zerkleinern der Nanofasern durch mechanisch Einwirkung erheblich erschwert.

Schnittversuche an PA6/6T-Fasern

Für die Schnittversuche wurden auf Rolle gesponnene, orientierte PA6/6T-Fasern eingesetzt. Die erhaltenen Faservliese sind erheblich steifer und spröder als die aus PES. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen der Zug-Dehnungsversuche an Nanofasermatten. Die Fasern werden durch die Kühlung mit flüssigem Stickstoff stärker versprödet als das PES und lassen sich daher auch deutlich besser schneiden. Da die Duktilität von PA 6/6T sowohl im Bulkmaterial als auch an den Nanofaservliesen bereits bei Raumtemperatur deutlich geringer ist als bei PES, überrascht dieses Ergebnis nicht. Es ergab sich in den Versuchen, dass es einige Zeit dauert bis das gesamte Faservlies in etwas kleinere Stückchen zerkleinert wurde. Aus diesem Grunde wurde Fasermatten bis zu einer halben Stunde lang mit der Schnittapparatur behandelt. Ist dieser erste Zerkleinerungsschritt erfolgt, lassen sich die Nanofasern schnell weiter zerkleinern und es wurden im Gegensatz zu den Versuchen mit PES auch alle eingesetzten Fasern geschnitten. Die Länge der Faserabschnitte liegt überwiegend in einem Bereich von 200 bis 400 μm .



Abb. 67: PA6/6T-Schnittfasern

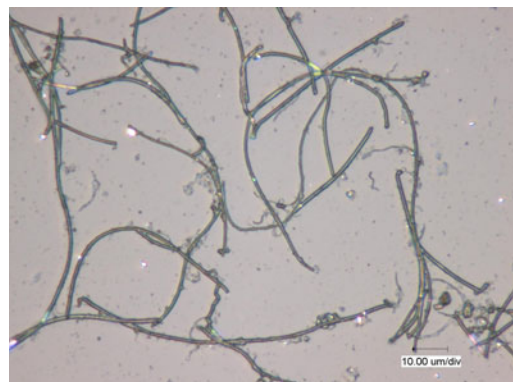


Abb. 68: Zusammenlagerung einzelner PA6/6T-Schnittfasern

Wie auf den Abb. 67 und 68 zu sehen ist, sind die Fasern deutlich weniger stark zusammengelagert als die PES-Fasern. Ein Agglomerat wie es in Abb. 68 zu sehen ist besitzt kaum Verschlaufungen und Kontaktpunkte der Fasern miteinander. Eine Nachbehandlung der Schnittfasern durch Ultraschall ist daher nicht notwendig. Es ist daher zu erwarten, dass sich diese Schnittfasern beim Einbringen in eine Matrix relativ leicht dispergieren lassen.

4.6.3 Einbringen von geschnittenen Nanofasern in eine Matrix

Die kurzgeschnittenen Nanofasern sollten nun in eine Matrix eingebracht und in dieser verteilt werden. Aufgrund der besseren Resultate bei den Schnittversuchen wurden dazu PA 6/6T-Fasern verwendet. Diese liegen nach dem Schneiden in einer ethanolischen Dispersion vor, die nicht direkt einer Matrix beim Extrudieren beigefügt werden kann. Entfernt man vorher das Solvenz, geht die erreichte Dispergierung der geschnittenen Fasern verloren und es ist unklar, ob sie sich durch Redispergieren in einer Matrix wiederherstellen lässt.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein Ansatz gewählt bei der das Ethanol nicht vor, sondern während der Verarbeitung von Fasern und Matrix entfernt wird. Dabei soll eine Umdispergierung der Fasern erfolgen. Die Versuche wurden dazu bei BASF an einem so genannten Minikneter durchgeführt. Als Matrix wurde das Mischpolyamid Ultramid 1C verwendet, da es in Ethanol löslich. Die Dispersion der Schnitffasern wurde im Kneter mit Ultramid 1C zusammengegeben und bei einer Temperatur von 200 °C vermischt. Dabei verdampft im Laufe der Zeit das Ethanol, so dass die Schnitffasern nach Abschluss des Vorgangs in der reinen Polymermatrix vorliegen. Das so hergestellte Komposit enthält einen Massenanteil an PA 6/6T-Nanofasern von 3 %. Um Informationen über die Verteilung der Fasern in der Matrix zu erhalten, wurden aus dem Material Filme gepresst und lichtmikroskopisch untersucht (Abb. 69 und 70).

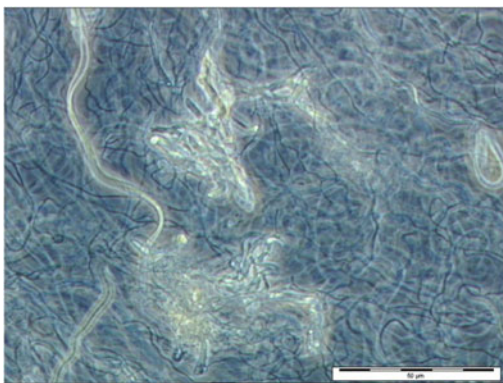


Abb. 69: PA 6/6T-Schnitffasern, verteilt in einer Ultramid 1C-Matrix

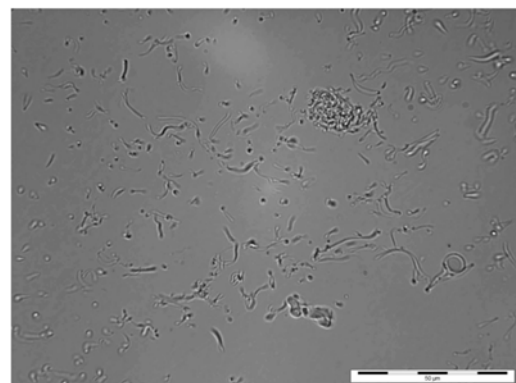


Abb. 70: Querschnitt durch die in Abb. 69 gezeigte Probe

Die Aufnahmen zeigen, dass die beim Kurzschneiden der PA 6/6T-Nanofasern erreichte Vereinzelung der Fasern durch die langsame Umdispergierung auch bei der Einarbeitung in die Matrix überwiegend erhalten bleibt. Die optische Begutachtung der Proben zeigt jedoch, dass die Matrix immer noch zahlreiche Agglomerate von Fasern enthält. Diese sind als weiße Punkte in der Matrix erkennbar. Die Verarbeitung im Minikneter führt also nur teilweise zu einer gleichmäßigen Verteilung der Einzelfasern in der Matrix.

In einem nächsten Schritt wurden nun die mechanischen Eigenschaften der mit Fasern beladenen Matrix untersucht.

4.6.4 Mechanische Eigenschaften einer Ultramid 1C-Matrix mit 3 % PA 6/6T-Nanofasern

Die Messung der mechanischen Eigenschaften erfolgte durch Zug-Dehnungsmessungen bei der BASF. Dazu wurden aus dem faserverstärkten Matrixmaterial quaderförmige Probenkörper gepresst. Da das Material noch erhebliche Rückstände von Ethanol enthielt, wurde es vorher mehrere Tage bei 80 °C getrocknet. Um die mechanischen Eigenschaften von Ultramid 1C mit und ohne Faserbeladung vergleichen zu können, wurden auch Messungen am unverstärkten Bulkmaterial vorgenommen. Die Zug-Dehnungskurve der reinen Ultramid 1C-Matrix ist in Abb. 71 gezeigt.

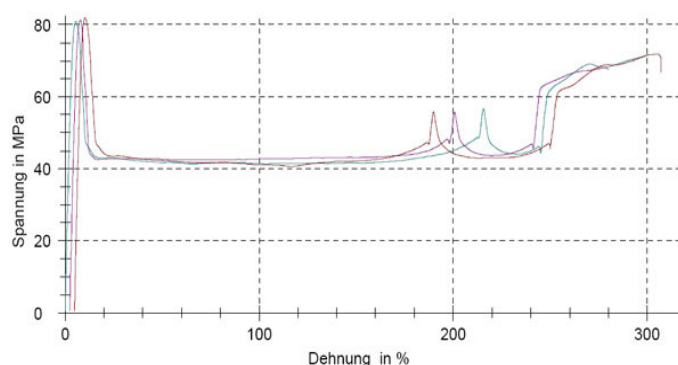


Abb. 71: Zug-Dehnungsmessungen an einer Ultramid 1C-Matrix

Ultramid 1C besitzt die typischen mechanischen Eigenschaften eines Polyamids, es hat einen breiten Fließbereich und reißt bei einer Dehnung von 250 bis 300 %. Ein anderes Bild ergibt sich jedoch bei den Messungen am Komposit aus PA 6/6T-Nanofasern und Ultramid 1C (Abb. 72).

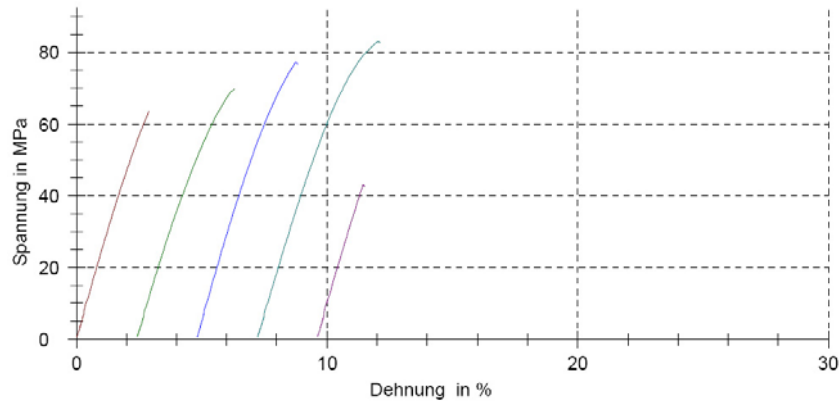


Abb. 72: Zug-Dehnungsmessungen an einer mit 3 % PA 6/6T-Fasern beladenen Ultramid 1C-Matrix

Die Reißdehnung der Proben verringert sich auf 2 bis 4 % und die Proben weisen keinen Fließbereich mehr auf. Ähnliche Ergebnisse werden auch bei der Verstärkung von Polyamiden mit Glasfasern erhalten (vgl. Abschnitt 4.1). Auch dort überträgt sich die geringe Duktilität der Glasfasern auf die Matrix. Im vorliegenden System ist es also trotz der nicht völlig gleichmäßigen Dispergierung der Fasern in der Matrix gelungen, die Nanofasern so in das Komposit einzubetten, dass sich ähnliche Effekte wie bei den etablierten Methoden zur Faserverstärkung ergeben.

Wie die Tabelle 7 zusammengestellte Messwerte belegen, kommt es jedoch nicht zu einer mechanischen Verstärkung des Matrixmaterials.

	Young-Modul (MPa)	Reißdehnung (%)	Zugfestigkeit (MPa)
Ultramid 1C, Referenz	2357	294	68
PA 6/6T, Literaturwerte	3200	11.5	90
Ultramid 1C-Matrix mit PA 6/6T-Nanofasern	2315	3.5	67

Tabelle 7: Übersicht der mechanischen Eigenschaften der eingesetzten Polymere und des Komposits

Sowohl Zugfestigkeit als auch Young-Modul ändern sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Vergleicht man das Young-Modul des zur Verstärkung eingesetzten PA 6/6T mit dem der Matrix stellt man fest, dass ein signifikanter Verstärkungseffekt auch nicht zu erwarten ist. Während das Young-Modul von Glasfasern üblicherweise um Faktor 30 bis 40 über dem der hier verwendeten Matrix liegt, besitzt PA 6/6T im Bulkmaterial ein um lediglich 50 % besseres Young-Modul. Selbst wenn man annimmt, dass das Modul der Nanofasern aufgrund des Größeneffekts um den Faktor 3 höher liegt als im Bulkmaterial, ist dieser Unterschied immer noch zu gering um einen spürbaren Verstärkungseffekt bei einer Beladung von nur 3 % zu erzielen.

Das gewählte Modellsystem ist daher zum praktischen Einsatz in der mechanischen Verstärkung nicht geeignet. Es konnte daran jedoch gezeigt werden, dass es möglich ist, die geschnittenen Nanofasern gleichmäßig und vereinzelt in der Matrix zu dispergieren. Zudem konnte demonstriert werden, dass durch Einbringen der Nanofasern bereits bei einer Beladung von 3 % ein signifikanter Effekt auf die Duktilität der Matrix ergibt. Im Vergleich zu herkömmlichen Verstärkungsanwendungen durch Glasfasern, bei denen der Matrix Massenanteile von bis zu 35 % beigemischt werden, ist dies eine erhebliche Materialeinsparung. Es ist zu erwarten, dass sich bei Verwendung von Nanofasern mit signifikant höherer Festigkeit diese bei einem vergleichbar geringen Beladungsgrad auf die Matrix übertragen würde.

Ein Problem des gewählten Ansatzes ist, dass er nur eingeschränkt auf andere Systeme übertragbar ist. Einerseits ist das Kurzschnneiden der Nanofasern nur mit bestimmten Fasermaterialien erfolgreich durchführbar. Andererseits gibt außer dem verwendeten Ultramid 1C kaum Polymere, die in Ethanol löslich sind. Dies ist jedoch für die Verarbeitung der Schnittfaserdispersionen im Minikneter notwendig. Zudem konnte die Verteilung der Nanofasern in der Matrix zwar gegenüber den zuvor getesteten Methoden verbessert werden, sie ist jedoch immer noch nicht vollkommen homogen. Daher wurden noch weitere Methoden zur Herstellung nanofaserhaltiger Komposite gesucht, die sich auf ein größeres Spektrum von Materialien anwenden lassen.

4.7 Zerkleinern von Nanofaservliesen beim Einarbeiten in eine Matrix

Neben dem Einbringen bereits einzelner Fasern besteht eine weitere Möglichkeit darin, ganze Nanofaservliese in eine Matrix einzuarbeiten. Im Unterschied zu den in Abschnitt 4.5 durchgeführten Untersuchungen ist das Ziel dabei jedoch nicht, die Vliese als solche in eine Matrix einzubetten. Stattdessen soll durch Wahl geeigneter Methoden erreicht werden, dass die Fasern während der Verarbeitung vereinzelt und möglichst homogen in der Matrix dispergiert werden. Im Vergleich zu den im vorhergehenden Abschnitt untersuchten Methoden könnte dadurch der zusätzliche Arbeitsschritt zur Zerkleinerung der Vliese eingespart werden.

Das Hauptaugenmerk bei den folgenden Untersuchungen liegt auf der Verarbeitung durch Extrudieren. Die Extrusion ist eine etablierte und für eine Vielzahl von Polymeren anwendbare Methode, die überwiegend zur Formgebung von Polymerbauteilen benutzt wird. Zudem bewirkt die Extrusion eine Homogenisierung des Materials. Dies wird genutzt, um verschiedene Kunststoffe durch Extrusion miteinander zu vermischen oder Additive in eine Polymermatrix einzuarbeiten. Durch die während des Extrusionsprozesses auftretenden Kräfte könnten auch Faservliese zerkleinert und gleichzeitig in der umgebenden Matrix verteilt werden.

4.7.1 Einbringen von Nanofasern durch Extrudieren mit einem Matrixmaterial

In den ersten Versuchen zum Einbringen von Nanofasern durch Extrusion wurde ein Faservlies dem Granulat eines Matrixmaterials beigemischt und beides gemeinsam extrudiert. Diese Vorgehensweise ähnelt den beim Einsatz von Glas- oder Kohlefasern zur Verstärkung eingesetzten Methoden.

Da die für die Versuche verwendeten Nanofasern in einer normalen Laboranlage hergestellt wurden, konnten nur geringe Mengen der Fasern zur Verfügung gestellt werden. Statt eines herkömmlichen Schneckenextruders wurde daher ein bei der BASF befindlicher Minimischer verwendet, der auch kleine Probenmengen von wenigen Gramm verarbeiten kann. Dieser Minimischer besteht aus einem beheizbaren Probenbecher, in den ca. 2 g des Matrixmaterials und 50 mg eines Nanofaservlieses eingefüllt wurden. Dies entspricht einer Beladung von 2,5 %. Das Material wurde einige Minuten in dem Probenbecher durchmischt und anschließend ein Strang des bearbeiteten Materials herausgedrückt und begutachtet.

Als Matrixmaterial für die Versuche wurde aufgrund seiner geringen Schmelztemperatur Ecoflex FBX 7011 gewählt, ein kompostierbarer Copolyester aus Adipinsäure, Therephthalsäure und Butandiol. Das Ecoflex wurde bei 150 °C im Probenbecher geschmolzen, die verwendeten PES-Fasern sind bei dieser Temperatur stabil. Bei den Versuchen, die Fasern in der Schmelze zu dispergieren zeigte sich jedoch, dass die Fasern in den ausgepressten Polymersträngen sehr inhomogen verteilt sind. Die Versuche wurden daher mit dem Mischpolyamid Ultramid 1C als Matrixmaterial bei 200° C unter sonst unveränderten Versuchsbedingungen wiederholt (Abb. 73 und 74).



Abb. 73: Abschnitt eines extrudierten Strangs aus Ultramid 1C mit eingelagerten PES-Fasern

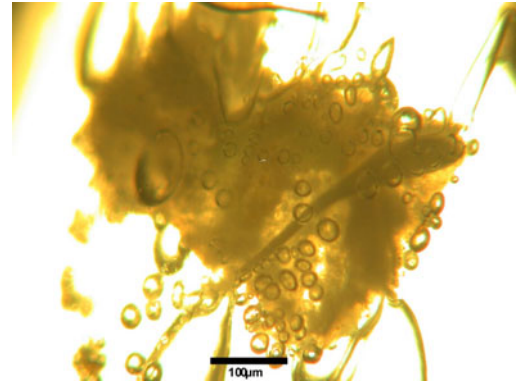


Abb. 74: Vergrößerung eines Faservliesstücks in der Matrix

Die Ergebnisse dieser Versuche unterscheiden sich nicht von denen mit Ecoflex. Der größte Teil der Fasern wird beim Mischen auf den Boden des Probenbechers gedrückt und verteilt sich nicht in der Polymerschmelze. Ein Teil des Faservlieses wird bei der Verarbeitung in Stücke gerissen, die als weiße Punkte in dem Polymerstrang sichtbar sind (Abb. 73). Eine homogene Verteilung in der Matrix ist auf diese Art und Weise nicht zu erreichen. Die Vergrößerung des einzelnen Stücks eines Faservlieses in Abb. 74 zeigt immerhin, dass die Faserintegrität durch das Verarbeiten bei 200° C und Drücken von bis zu 10 bar nicht beeinträchtigt wird.

Das Hauptproblem beim Dispergieren der Nanofasern besteht darin, dass der Mischer nicht genügend Scherkräfte auf die Vliese ausüben kann, um die Polymerfasern aus dem Verbund des Faservlieses zu lösen und vereinzelt in der Matrix zu verteilen. So wird das Faservlies zwar durch die äußere mechanische Einwirkung in kleinere Stücke zerrissen, die Haftung der Fasern aneinander wird dadurch jedoch nicht überwunden.

Die vom Mischer erzeugten Scherkräfte wirken vor allem auf die Fasermatte, nicht jedoch auf die einzelnen Fasern. Es besteht also für die Fasern keinerlei Triebkraft, den Fasermattenverbund aufzugeben. Um dies zu erreichen, müsste eine bessere physikalische oder chemische Anbindung der Fasern an die Matrix erreicht werden. Dadurch würden die auf die Vliese ausgeübten Kräfte beim Verscheren oder Extrudieren der Matrix auf die einzelnen Fasern übertragen, was zu einer Separierung der Fasern führen könnte.

4.7.2 Tränken von Nanofaservliesen mit Matrixlösung

Um eine bessere Bindung zwischen Matrix und Fasern zu gewährleisten, wurde ein neues Modellsystem eingesetzt. Dabei wurden statt dem bisher verwendeten herkömmlichen PES eine chemisch modifizierte Variante verwendet, die mit Anhydridgruppen funktionalisiert ist. Durch chemische Reaktion mit dem Matrixpolymer soll so eine kovalente Anbindung der Fasern an die Matrix geschaffen werden.

Zudem wurde ein neuer experimenteller Ansatz gewählt, der sich des Konzeptes eines so genannten "Masterbatches" bedient. In der Polymerverarbeitung versteht man darunter polymergebundene Additive, die bereits vor der eigentlichen Einarbeitung mit dem Polymer vermischt werden [67]. Statt z.B. einem Polymergranulat während der Verarbeitung die Additive in flüssiger oder pulverisierter Form beizumischen, werden die Additive bereits vorher in hoher Konzentration mit dem Polymer vermischt und granuliert. Dadurch wird eine optimale Verarbeitbarkeit und Mischbarkeit der Komponenten beim Einbringen in das Polymer sichergestellt.

Auf das vorliegende System übertragen bedeutet dies, dass ein Faservlies zuerst in eine Polymermatrix eingebracht werden und anschließend extrudiert werden soll. Die Herstellung eines solchen Masterbatches erfolgte durch Filmgießen einer Polymerlösung auf ein Nanofaservlies. Beim Extrusionsschritt ergibt sich dadurch eine verbesserte Dispergierbarkeit der Vliese da sie bereits grob zerkleinert innerhalb des Polymermaterials verteilt vorliegen. Das in den vorherigen Versuchen aufgetretene Probleme, dass die Nanofasermatten sofort an den Gefäßboden gedrückt werden kann dabei nicht mehr auftreten.

Von BASF wurden einige Gramm Nanofasern aus modifiziertem PES zur Verfügung gestellt, die in eine Matrix aus Ultramid 1C eingearbeitet werden sollten.

Dazu wurden eine Ultramid 1C Lösung in Methanol hergestellt und daraus zunächst ein dünner Film auf eine Glasplatte gerakelt. Anschließend wurde die Fläche möglichst gleichmäßig mit einer Lage des Nanofaservlieses belegt und die Faserschicht mit weiterer Lösung getränkt (Abb. 75). Nach Antrocknen der obersten

Schicht wurde erneut eine Lage Fasern aufgebracht und das ganze solange wiederholt, bis insgesamt 3,3 g der modifizierten PES-Fasern in 113 g Ultramid 1C eingebracht waren. Daraus ergibt sich ein Beladungsgrad von knapp 3 %.

Das fertige Komposit ließ sich problemlos von der Glasplatte abziehen und zusammenfalten (Abb. 76).

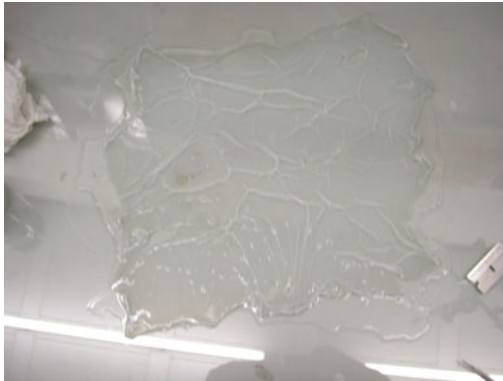


Abb. 75: Faservlies getränkt mit Ultramid 1C-Lösung



Abb. 76: getränktes Faservlies nach Trocknen der Schichten

Die Faservliese ließen sich in den Versuchen nicht perfekt plan aufbringen und tränken, stattdessen gibt es an zahlreichen Stellen Verwerfungen und Agglomerate. Der größte Teil der Fasern konnte jedoch problemlos verarbeitet werden und die Faserschichten liegen zwischen den Schichten der Matrix gut separiert und eingebettet vor.

4.7.3 Einarbeitung getränkter Faservliese in eine Ultramid 1C-Matrix

Die hergestellten Ultramid 1C-Filme mit eingebetteten Fasern wurden in Stücke geschnitten und anschließend bei 200 °C extrudiert. Dabei kam wiederum der Minimischer bei BASF zum Einsatz. An Dünnschnitten des extrudierten Materials wurde anschließend die Faserverteilung im Komposit untersucht (Abb. 77 und 78).

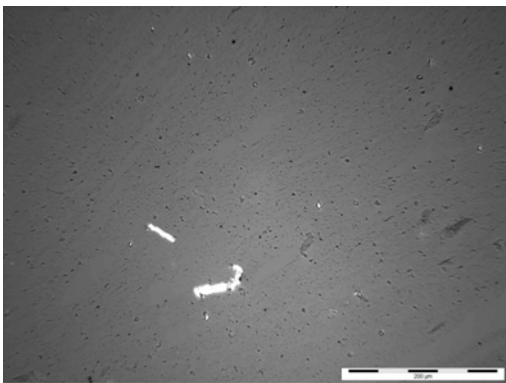


Abb. 77: Mikroskopische Aufnahme der mod. PES-Fasern in der Ultramid 1C-Matrix

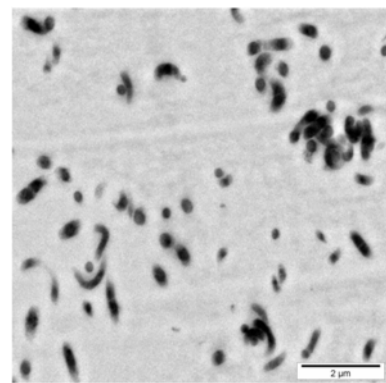


Abb. 78: TEM-Aufnahme der mod. PES-Fasern in der Ultramid 1C-Matrix

Man erkennt, dass die Fasern vereinzelt und gleichmäßig dispergiert in der Matrix vorliegen. Faseragglomerate sind nicht zu sehen. Die Verwendung des Masterbatches führt also aufgrund der Vordispersierung und groben Zerkleinerung der Faservliese vor dem eigentlichen Einarbeitungsschritt mittels Extrusion zur gewünschten Verteilung. Auch die chemische Modifizierung des PES und die damit verbesserte Wechselwirkung zwischen Matrix und Fasern trägt dazu bei.

An den hergestellten Kompositen wurden nun die mechanischen Eigenschaften gemessen.

4.7.4 Mechanische Eigenschaften einer Ultramid 1C-Matrix mit 3 % modifizierten PES-Nanofasern

Das extrudierte Kompositmaterial wurde granuliert und daraus quaderförmige Probenkörper gepresst und vermessen. Die Ergebnisse der Zug-Dehnungsversuche sind in Abb. 79 gezeigt.

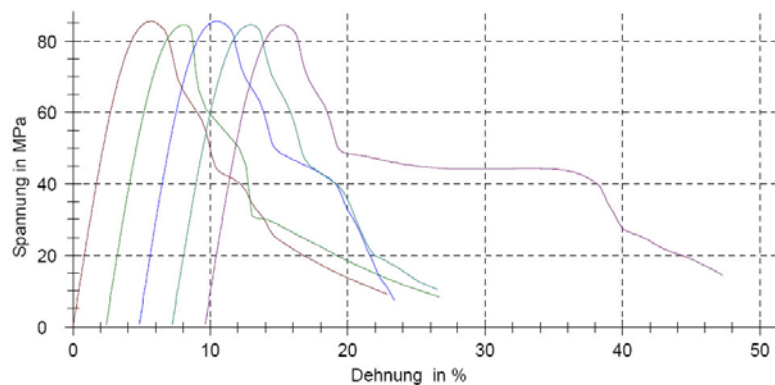


Abb. 79: Zug-Dehnungsmessungen an einer mit 3 % mod. PES-Fasern beladenen Ultramid 1C-Matrix

Die Kurven zeigen eine deutliche Abnahme der Dehnbarkeit der gegenüber reinem Ultramid 1C. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits bei in den in Abschnitt 4.6.4 gezeigten Messungen an einem Komposit aus geschnittenen PA 6/6T-Fasern und Ultramid 1C gefunden. Das Fließen des Matrixmaterials wird jedoch im vorliegenden Fall nicht vollständig unterdrückt. Da die PES-Fasern eine erheblich höhere Dehnbarkeit besitzen als die zuvor verwendeten PA 6/6T-Fasern, entspricht dieses Ergebnis auch den Erwartungen. Die Abnahme der Duktilität belegt, dass die Fasern gut an die Matrix angebunden sind und so das Matrixmaterial wie gewünscht während der Zugbelastung stabilisieren. Die Optimierung der Wechselwirkungen zwischen Fasern und Matrix durch chemische Anbindung führt also offenbar zum Erfolg.

Eine mechanische Verstärkung durch die Nanofasern erfolgt jedoch nicht (Tabelle 8). Wie bereits bei den vorherigen Versuchen (vgl. 4.6.4) lässt sich dies auf die mechanischen Eigenschaften des Fasermaterials zurückführen. Die mechanischen Kennwerte des verwendeten anhydridfunktionalisierten Polyethersulfons sind zwar nicht exakt bekannt, man kann jedoch davon ausgehen dass sie ähnlich sind wie bei unmodifiziertem PES.

	Young-Modul (MPa)	Reißdehnung (%)	Zugfestigkeit (MPa)
Ultramid 1C, Referenz	2357	294	68
PES, Literaturwerte	2600	55	75
Ultramid 1 C-Matrix mit Polysulfon-Nanofasern	248	26	84

Tabelle 8: Übersicht der mechanischen Eigenschaften der eingesetzten Polymere und des Komposits

Wie Tabelle 8 zeigt, unterscheiden sich Young-Modul und Zugfestigkeit von Matrix und Faserpolymer nicht signifikant. Eine mechanische Verstärkung ist daher auch nicht zu erwarten. Die starke Abnahme der Duktilität der Matrix zeigt, dass auch die PES-Fasern bereits bei geringen Beladungen ihre Eigenschaften auf die Matrix übertragen können. Die angestrebte Zielsetzung, eine Methode zur Herstellung von Kompositen mit gleichmäßig eingebetteten und an die Matrix angebundenen Nanofasern zu entwickeln konnte erreicht werden.

Um damit tatsächlich eine Verstärkung zu erzielen, müssen in weiteren Arbeiten geeignete Systeme gefunden werden, vor allem auch Nanofasern, die die gewünschten mechanischen Eigenschaften aufweisen. Die dazu durchgeführten Versuche, unter anderem zur Einarbeitung von Carbonfasern werden derzeit noch im Zusammenarbeit mit BASF untersucht, so dass im Rahmen dieser Arbeit dazu keine Ergebnisse vorgestellt werden können.

5. Weitere Anwendungen elektrogesponnener Nanofasern

5.1 Anwendung von Nanofasern in Brennstoffzellen

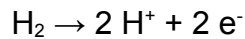
Neben der Anwendung von Nanofasern in der mechanischen Verstärkung gibt es noch zahlreiche weitere potentielle Anwendungen, bei denen das thermische Verhalten von Nanofasern von entscheidender Bedeutung ist. Zu diesen zählt unter anderem die Verwendung von Nanofasern in Brennstoffzellen, die im Folgenden untersucht wird.

5.1.1 Aufbau und Funktionsweise einer Brennstoffzelle

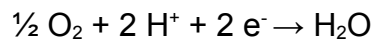
Die Erfindung der Brennstoffzelle geht auf Sir William Grove zurück, der das Funktionsprinzip bereits Mitte des 19. Jahrhunderts beschrieb. Er stellte eine "galvanische Gasbatterie" vor in der durch "kalte Verbrennung" von Wasserstoff und Sauerstoff Strom erzeugt werden sollte [68,69]. Praktische Anwendungen dieser Idee gab es jedoch zunächst nicht. Stattdessen setzte sich kurze Zeit später der Dynamo zur Stromerzeugung durch. Das Haupthindernis bei der Weiterentwicklung der Brennstoffzellentechnik war das zum damaligen Zeitpunkt nur rudimentäre Verständnis der komplexen elektrochemischen Vorgänge die in einem solchen System ablaufen. Dies änderte sich erst mit den Arbeiten von Wilhelm Ostwald, der die zugrunde liegenden chemischen Gesetzmäßigkeiten ausführlich untersuchte und das Potential der Brennstoffzellentechnik frühzeitig erkannte [70]. Es dauerte jedoch noch mehrere Jahrzehnte, bis von Bacon der erste funktionsfähige Prototyp einer

Brennstoffzelle entwickelt wurde [71].

Eine Brennstoffzelle ist nach der klassischen Definition von Ostwald eine elektrochemische Zelle, die kontinuierlich die chemische Energie eines Brennstoffes und eines Oxidationsmittels in elektrochemische Energie umwandelt [70]. Die energieerzeugende Reaktion einer Brennstoffzelle ist die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser. Diese findet in zwei getrennten Teilreaktionen an den Elektroden der Brennstoffzelle statt. An der Anode wird der Wasserstoff gespalten:



Die freigesetzten Elektronen werden in den Stromkreislauf abgeführt, die Protonen wandern durch den Elektrolyten an die Kathodenseite, wo sie mit Sauerstoff umgesetzt werden:



Um die Reaktionen mit nennenswertem Umsatz betreiben zu können, müssen die Elektrodenreaktionen zusätzlich katalysiert werden, beispielsweise durch Platin. Die zwei Elektroden und die dazwischen befindliche Elektrolytmembran bilden die Membran-Elektrolyt-Einheit (MEA), dem Herzstück einer jeden Brennstoffzelle. Da eine einzelne Zelle Spannungen von 0.9 bis 1.2 Volt liefert, werden üblicherweise mehrere MEAs in Reihe geschaltet zu einem so genannten Stack.

Die in Brennstoffzellen verwendeten Elektroden- und Elektrolytmaterialien sind sehr vielfältig. In alkalischen Brennstoffzellen beispielsweise wird wässrige Kalilauge als Elektrolyt und Silber oder Platin als Elektrodenmaterial verwendet. In Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEM-FC) werden meist Platin/Ruß-Gemische verwendet, wobei das Platin der Katalysator für die Elektrodenreaktionen ist. Für die Membran wird ein protonenleitfähiges Polymer verwendet, als Standardmaterial gilt hierbei das von DuPont entwickelte Polymer Nafion. Die allgemeine Strukturformel von Nafion ist in Abb. 80 gezeigt.

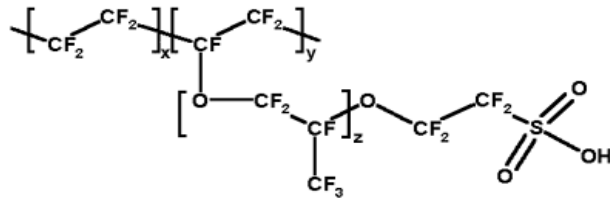


Abb. 80: Strukturformel von Nafion

Es ist ein sulfoniertes Polytetrafluorethylen und ein so genanntes Ionomer, d.h. es besitzt in hydrolysiertem Zustand aufgrund der stark sauren Sulfongruppen ionische Eigenschaften. Bei Wasseraufnahme bilden sich wässrige Domänen innerhalb des Materials aus, die es protonenleitfähig machen.

5.1.2 Verwendung elektrogesponnener Fasern in Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen

Der scheinbar sehr einfache Grundaufbau einer Brennstoffzelle wird in der Praxis sehr komplex. So müssen beispielsweise das produzierte Wasser abgeführt und die Reaktionsgase zur Membran hingeleitet werden. Dazu enthalten PEM-FCs eine zusätzliche Schicht, die so genannte Gasdiffusions-Schicht (GDL), die den Antransport der Reaktionsgase sicherstellen soll. Ein erhebliches Problem von PEM-FCs, aber auch von anderen Brennstoffzellenklassen, ist zudem die Verwendung des sehr teuren Platins als Katalysator. Die Effektivität des Katalysators ist in den derzeit erhältlichen Systemen jedoch stark eingeschränkt. Üblicherweise wird der Katalysator in einer mehrere Mikrometer dicken Schicht durch Siebdrucken von Pt/Ruß-Gemischen auf die GDL aufgebracht. Tatsächlich katalytisch aktiv ist jedoch nur der oberste Teil dieser Schicht, an dem die Membran, die Elektrode und der Katalysator zusammentreffen. Nur an dieser so genannten 3-Phasen-Grenze ist gewährleistet, dass einerseits Protonen zur Reaktion zugeführt und andererseits freigesetzte Elektronen abgeführt werden können. Ein Ansatz zur Optimierung des Brennstoffzellenaufbaus besteht also darin, die 3-Phasen-Grenzfläche möglichst groß zu machen. Dies kann beispielsweise durch eine Erhöhung der Oberfläche der Membran erreicht werden.

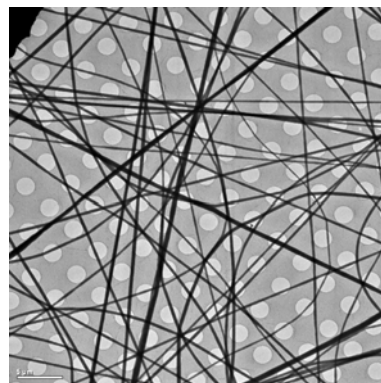
Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher untersucht, ob es möglich ist die Membranoberfläche zu vergrößern, indem die sie mit elektrogesponnenen Nanofasern beschichtet wird. Damit die Nanofasern auch tatsächlich als Teil der Grenzfläche wirken können, müssen sie wie die Membran protonenleitfähig sein.

Ein weiterer Ansatz zur Optimierung des Aufbaus einer PEM-FC besteht darin, die Katalysatorschicht möglichst dünn zu abzuschneiden, da von der Schicht immer nur der oberste Teil der Kontakt zur Membran hat tatsächlich katalytisch aktiv ist. Dazu sollte der Katalysator durch Elektrospraying aufgebracht werden.

Elektrospinnen von fluorierter Polysulfonsäure

In den durchgeführten Versuchen wurde statt Nafion eine von der Firma Fumatech bezogene fluorierte Polysulfonsäure (PFSA) mit dem Handelsnamen Fumion F verwendet. Dieses Polymer wurde speziell für Anwendungen in Brennstoffzellen optimiert und unterscheidet sich von Nafion im Gehalt an Sulfonsäuregruppen und den Fluorierungsgrad des Polymerbackbones. Im Gegensatz zu Nafion kann es in einer für die Spinnversuche leicht handhabbaren Dispersion in einem Wasser/Isopropanol-Gemisch bezogen werden. Im wässrigen Milieu der Dispersion bilden die Polymerketten Mizellen aus, bei denen das hydrophobe Backbone im Inneren der Mizelle liegt und die hydrophilen Sulfongruppen nach außen zeigen. Aufgrund dieser Mizellenbildung gibt es in der Dispersion kein Kettenentanglement, so dass es nicht möglich war, durch Elektrospinnen Fasern zu erzeugen. Stattdessen ist nur ein Elektrospraying möglich.

Durch Zugabe hochmolekularen Polyethylenoxids lassen sich jedoch Verknüpfungen der Mizellen untereinander erzeugen, die das Spinnen von Fasern ermöglichen. Durch Elektrospinnen einer Lösung von 5 % PFSA und 0.5 % PEO mit einem M_w von 900 000 g/mol in einem Wasser/Isopropanol-Gemisch im Massenverhältnis 1:1 lassen sich glatte und beadfreie Fasern von ca. 200 nm Durchmesser erzeugen (Abb. 81).



*Abb. 81: TEM-Aufnahme
elektrogesponnener
PFSA-Fasern*

Elektrospraying des Platin-Katalysators

Um den Katalysator durch Elektrospraying aufbringen zu können, muss er zunächst in einer geeigneten Flüssigkeit dispergiert werden. Eine Versuchsreihe mit mehreren gängigen Lösungsmitteln ergab, dass Toluol dazu geeignet ist. Daher wurde der Katalysator in Konzentrationen von 2 bis 5 % in Toluol dispergiert und mehrere Stunden im Ultraschallbad behandelt, um eine möglichst homogene Verteilung sicherzustellen. Dann wurde die Dispersion in der Elektrosprinnanlage bei ca. 30 kV auf die PFSA-Faservliese elektrogesprayt. Wie in Abb. 82 zu sehen, lagert sich der Katalysator an die Fasern an. An der Kontaktfläche von Katalysator und Fasern bildet sich die für die Katalyse wichtige Grenzfläche zwischen Membranmaterial und Platin.



*Abb. 82: TEM-Aufnahme
elektrogesponnener PFSA-
Fasern mit aufgespraytem
Pt/C-Katalysator*

Es konnten also erfolgreich protonenleitfähige Fasern hergestellt und der Katalysator durch Elektrospraying abgeschieden werden. Die so hergestellten Strukturen sind geeignet, sich in herkömmliche MEAs einbauen und testen zu lassen. Untersuchungen dazu werden derzeit in Kooperation mit der Firma SAATI durchgeführt. Sie sind jedoch noch nicht abgeschlossen und können daher im Rahmen dieser Arbeit nicht präsentiert werden.

5.2 Oberflächenmodifizierung mit elektro- gesponnenen Nanofasern

Eine weitere interessante mögliche Anwendung elektrogesponnener Fasern liegt in der Oberflächenmodifizierung. Potential für den Einsatz von Nanofasern zur Oberflächenmodifizierung gibt es vor allem in den typischen Anwendungsgebieten von Polymerbeschichtungen. Diese werden unter anderem zum Schutz vor Verschleiß und Korrosion, zur Änderung der Leitfähigkeit oder Benetzbarkeit oder zur Einstellung bestimmter haptischer oder optischer Eigenschaften genutzt. Die Vorteile von Nanofasern gegenüber den herkömmlichen Methoden können dabei vor allem in der Materialersparnis und in der Verbesserung bestimmter Eigenschaften durch Nanostrukturierung liegen.

Zur Erzeugung neuartiger Oberflächenstrukturen bieten die beim Aufheizen der Fasern ablaufenden Prozesse einige interessante Ansätze. Der durch Rayleigh-Instabilitäten verursachte Zerfall der Fasern kann z.B. als Methode angesehen werden, die Oberfläche eines Substrates mit gleichmäßig angeordneten Polymertropfen zu belegen. Dies stellt bereits eine Methode zur Oberflächenmodifizierung dar. Im Folgenden werden die beim Tempern von elektrogesponnenen Fasern ablaufenden Prozesse in Hinblick darauf untersucht, inwieweit sie zur Erzeugung neuartiger Strukturen nützlich sein können.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Nanofasern prinzipiell dazu eignen, eine Hydrophobisierung von Oberflächen zu erreichen [48]. Daher wurde als Modellsystem für die folgenden Versuche die Hydrophobisierung verschiedener Metall- bzw. Metalloxidoberflächen gewählt. Dieses System ist recht praxisnah und relativ einfach zu charakterisieren.

Als zu modifizierende Oberflächen wurden Edelstahl, Aluminium-Mangan-Bleche und poröse Aluminiumoxid-Filtermembrane verwendet. Diese Oberflächen sind in der Praxis weit verbreitet und bilden eine Bandbreite verschiedener Strukturen und Materialien ab (poröse und unporöse Materialien, Stahl bzw. Aluminium-Oberflächen). Zur Beschichtung wurden Polystyrol-Fasern eingesetzt, da Polystyrol selbst bereits recht hydrophob ist und weil es sich leicht zu Nanofasern mit verschiedenen Morphologien verspinnen lässt. Die Fasern wurden aus 4 bis 6 %

Lösungen von Polystyrol in Dichlormethan mit Zusatz von 3 % BTBAB gesponnen. Neben glatten Fasern wurden auch beadhaltige Fasern und elektrog sprayte Tropfen hergestellt.

5.2.1 Eigenschaften der unbehandelten Oberflächen

Zunächst wurden die gewählten Oberflächen ohne Beschichtung untersucht. Die SEM-Aufnahmen der Al_2O_3 -Membran zeigen, dass es sich um eine Oberfläche mit Poren in der Größenordnung von 200 nm handelt (Abb. 83 und 84). Die Ober- und Unterseite der Membranen weisen eine unterschiedliche Porenform und -anordnung auf. Da die beiden Seiten makroskopisch ununterscheidbar sind, wurde zufällig auf eine der beiden Seiten gesponnen. Messbare Unterschiede im Benetzungsverhalten der beiden Seiten wurden nicht gefunden.

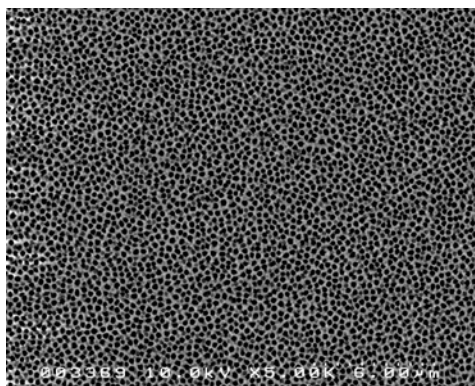


Abb. 83: Oberfläche der unbehandelten Al_2O_3 -Membran

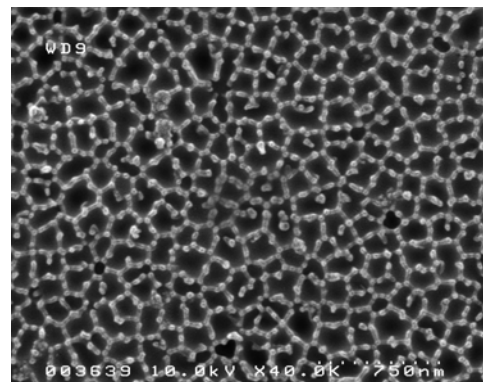


Abb. 84: Andere Seite der Al_2O_3 -Membran

AFM-Aufnahmen der beiden Oberflächen der beiden Metallbleche sind in Abb. 85 und 86 dargestellt. Man erkennt deutlich die unterschiedliche Rauigkeit der Oberflächen. Während die Höhenunterschiede bei der Edelstahloberfläche nur ca. 140 nm betragen, sind auf der AlMn-Oberfläche bis zu 1.2 μm große Erhebungen zu finden.

Die Edelstahlbleche sind zudem durch zahlreiche kleine Poren mit Durchmessern von unter 100 nm oberflächenstrukturiert. Der Rauigkeitsunterschied ist auch mit bloßen Auge sichtbar, da die Edelstahloberfläche glänzend, die AlMn-Bleche jedoch matt sind.

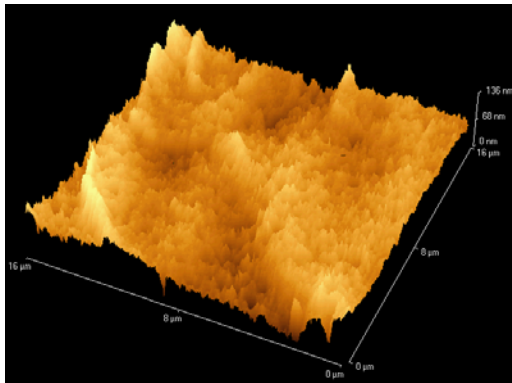


Abb. 85: AFM-Aufnahme der unbehandelten Edelstahl-Oberfläche

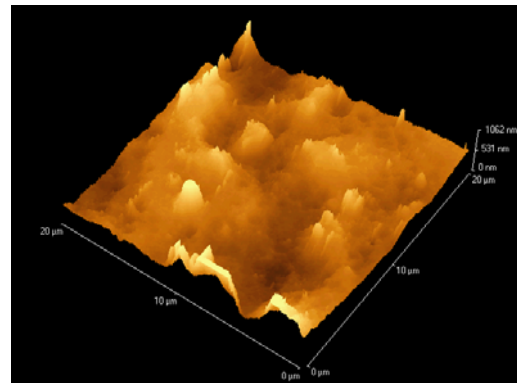


Abb. 86: AFM-Aufnahme der unbehandelten AlMn-Oberfläche

5.2.2 Eigenschaften der besponnenen Oberflächen vor und nach dem Tempern

Die Fasern wurden auf die ausgewählten Oberflächen gesponnen. Dabei wurde versucht, den Grad der Faserbelegung möglichst reproduzierbar einzustellen, indem die Spindauer immer gleich gehalten wurde. Auch wenn sich der Grad der Faserbelegung dabei nicht quantifizieren lässt und nicht immer exakt identisch ist, zeigten sich in den späteren Messungen der Kontaktwinkel trotzdem gut reproduzierbare Ergebnisse. Um herauszufinden, inwiefern der Effekt der Oberflächenmodifizierung vom Grad der Faserbelegung abhängt, wurden zwei unterschiedliche Belegungsgrade eingestellt die in den Abb. 87 und 88 gezeigt sind. Die Proben wurden dabei 3 bzw. 10 Minuten besponnen. Die gewählten Modelloberflächen wurden mit beiden Belegungsgraden besponnen.

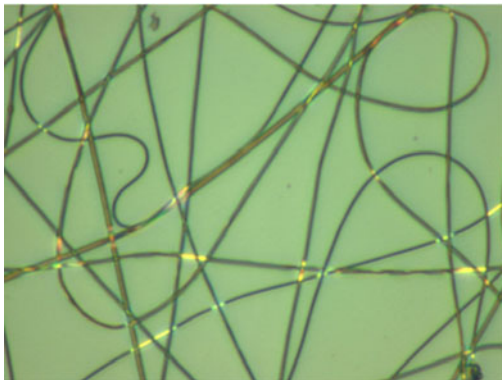


Abb. 87: Faserbelegung bei einer Spindauer von 3 min

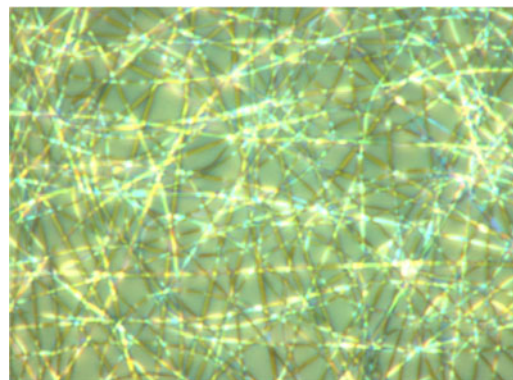
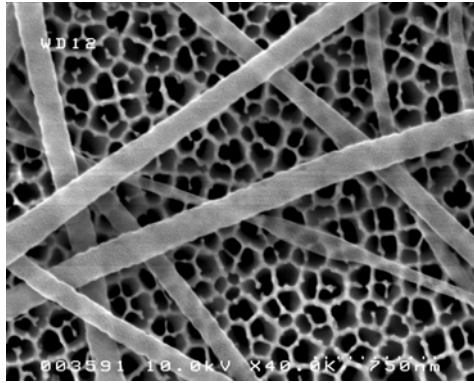


Abb. 88: Faserbelegung bei einer Spindauer von 10 min

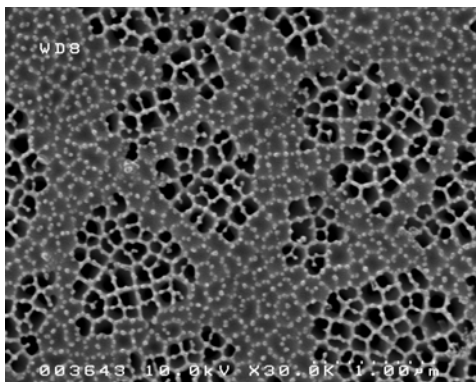
Eigenschaften der besponnenen Al_2O_3 -Membranen

Eine Beispielaufnahme auf der Aluminiumoxidmembran abgeschiedener Nanofaser bei einer Spindauer von 3 Minuten ist in Abb. 89 gezeigt.

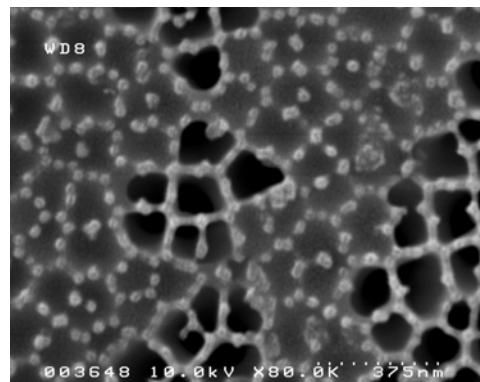


*Abb. 89: Mit PS-Fasern
besponnene Al_2O_3 -Oberfläche*

Beim anschließenden Tempern erweichen die Fasern und spreiten auf der Oberfläche. Das Polystyrol benetzt dabei die Porenöffnungen der Membran und ist in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen leicht identifizierbar (Abb. 90 und 91). Da nicht genug Material zur Verfügung steht um einen geschlossenen Film auszubilden, bildet sich ein die Oberfläche nur teilweise bedeckender Film aus.



*Abb. 90: Al_2O_3 -Oberfläche nach
Tempern der PS-Fasern auf
200 °C*



*Abb. 91: Vergrößerter Ausschnitt
derselben Probe*

Eigenschaften der besponnenen Metallbleche

Eine beispielhafte AFM-Aufnahme der auf die Bleche gesponnene Fasern ist in Abb. 92 gezeigt.

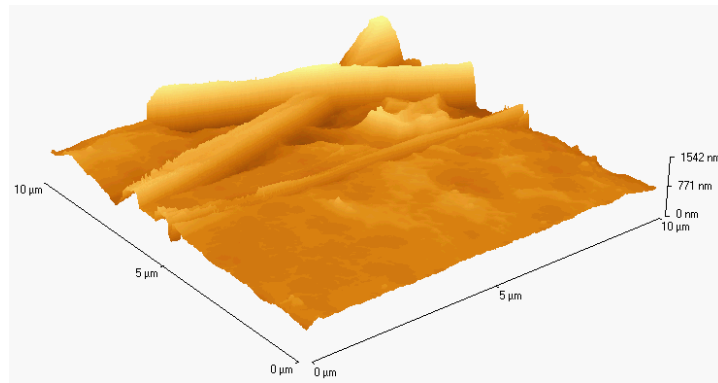


Abb. 92: Mit PS-Nanofasern besponnene AlMn-Oberfläche

Nach Aufheizen der besponnenen Substrate sind die Nanofasern auf den Metallblechen nicht mehr auffindbar (Abb. 93 und 94). Offenbar haben die Fasern während des Schmelzens die Oberfläche benetzt und sind dabei vollständig gespreitet. Die Struktur der Oberfläche hat sich dabei gegenüber den unbehandelten Blechen nicht sichtbar verändert.

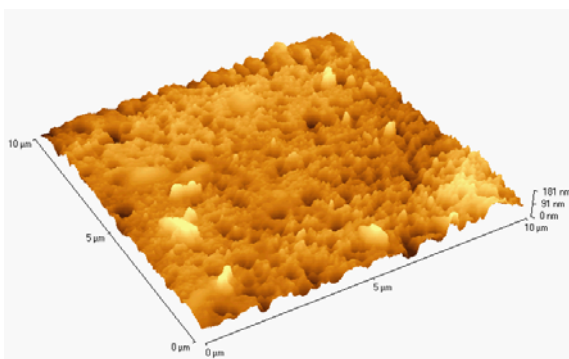


Abb. 93: Edelstahl-Oberfläche nach Tempern der PS- Fasern auf 150 °C

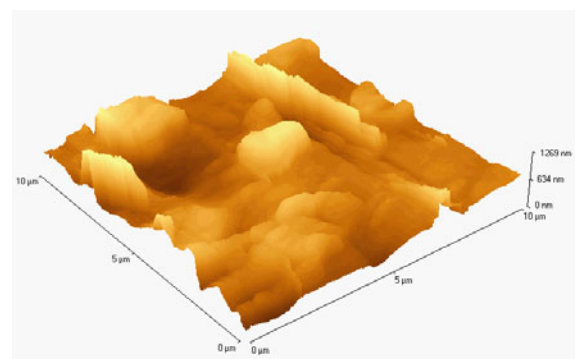


Abb. 94: AlMn-Oberfläche nach Tempern der PS- Fasern auf 150 °C

5.2.3 Kontaktwinkel an den verschiedenen Oberflächen

Um den Einfluss der Faserbeschichtung zu untersuchen, wurde an sämtlichen hergestellten Proben der Kontaktwinkel von Wasser bestimmt. Um den Einfluss der Fasermorphologie auf die Benetzungseigenschaften zu untersuchen, wurden die Metallbleche nicht nur mit glatten PS-Fasern, sondern auch mit beadreichen Fasern besponnen sowie mit elektrogelapten Tropfen belegt. Zudem wurden Kontaktwinkelmessungen an den unbehandelten Oberflächen und Polystyrol-Filmen vorgenommen. Die Polystyrol-Filme wurden sowohl auf der glatten Oberfläche eines Objektträgers als auch auf den jeweiligen Substraten vermessen.

Kontaktwinkelmessungen an den Al_2O_3 -Membranen

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen wurden an den Al_2O_3 -Membranen und den Vergleichsproben sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Oberflächenbeschichtung	Kontaktwinkel (in °)	Kontaktwinkel (in °) nach Tempern bei 200 °C
Al_2O_3 -Membran, unbeschichtet	5.9	-
PS-Film, auf Objektträger	86.9	-
Al_2O_3 -Membran, mit PS-Film	78.2	102.8
Al_2O_3 -Membran, mit PS-Fasern, 3 min besponnen	~ 0	68.4
Al_2O_3 -Membran, mit PS-Fasern, 10 min besponnen	~ 0	79.8

Tabelle 9: Kontaktwinkel von Wasser auf der Al_2O_3 -Membran

Es zeigt sich, dass die poröse Oberfläche der unbehandelten Membranen annähernd vollständig benetzbar ist. Durch Beschichten der Membran mit einem PS-Film erhöht sich der Kontaktwinkel zunächst auf 78°. Dieser Wert liegt im selben Bereich wie der an einem glatten PS-Film gemessene. Da die Aluminiumoxidmembran ebenfalls eine glatte Oberfläche besitzt, wurde hier auch kein großer Unterschied erwartet.

Durch Tempern der mit dem Film überzogenen Membranen lässt sich der Kontaktwinkel noch auf 103° steigern. Dies überrascht, da beim Tempern eines glatten, geschlossenen Filmes an sich keine Veränderung der Filmoberfläche zu erwarten ist. Offenbar dringt jedoch beim Tempern Material in die Poren ein und benetzt die Poreninnenflächen. Dadurch senkt sich der Film über den Porenöffnungen ab. Dies verursacht eine Nanostrukturierung der Oberfläche und erhöht damit deren Hydrophobie.

Bei Beschichtung der Oberfläche mit Nanofasern war es nicht möglich, einen definierten Kontaktwinkel zu bestimmen, da die Tropfen vollständig auf der Oberfläche spreiten. Bei einer solch vollständigen Benetzung liegt der Kontaktwinkel definitionsgemäß bei 0°. Obwohl erwartet wurde, dass der Kontaktwinkel der Membran sich durch das Aufbringen der hydrophoben PS-Fasern erhöht, ist er stattdessen noch etwas geringer als bei der unbeschichteten Membran und ist daher nicht mehr messbar. Möglicherweise ist die Triebkraft zur Benetzung der Membran so groß, dass die Tropfen in den Zwischenräumen der Fasern auf der Membran spreiten und daher zwischen den Fasern nicht mehr auffindbar sind.

Tempert man die mit Nanofasern beschichteten Membranen, ergeben sich anschließend Kontaktwinkel von 68° bzw. 80°, abhängig vom Belegungsgrad des Substrates. Die Nanofasern benetzen beim Aufschmelzen die Membran und bilden einen Oberflächenfilm aus. Da dieser Film wie in Abb. 90 zu sehen nicht vollständig geschlossen ist, bleibt der Kontaktwinkel hinter dem eines durch Spincoating aufgetragenen Films zurück. Da bei der höheren Faserbelegung mehr Material zur Bedeckung der Oberfläche zur Verfügung steht, ist der Kontaktwinkel in diesem Falle höher.

Die Al_2O_3 -Membranen sind offenbar nicht dazu geeignet, sich durch Belegung mit Nanofasern hydrophobisieren zu lassen. Vor allem die vollständige Benetzbarkeit des Substrates führt dazu, dass die Tropfen in die Zwischenräume der Fasern eindringen und die freien Stellen der Oberfläche benetzen.

Kontaktwinkelmessungen an den Metallblechen

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an den präparierten Oberflächen der Edelstahl- und AlMn-Blechen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Oberflächenbeschichtung	Kontaktwinkel (in °)	Kontaktwinkel (in °) nach Tempern bei 150 °C
Edelstahl, unbeschichtet	61.4	-
AlMn, unbeschichtet	52.6	-
Objektträger mit PS-Film	86.9	-
AlMn, mit PS-Film	98.8	95.2
Edelstahl, mit PS-Film	95.0	97.9
AlMn, mit PS-Fasern (3 min besponnen)	117.8	(36.0)
Edelstahl, mit PS-Fasern (3 min besponnen)	117.2	72.5
AlMn, mit PS-Fasern (10 min besponnen)	116.0	75.9
Edelstahl, mit PS-Fasern (10 min besponnen)	119.8	78.6
AlMn, mit PS-Tropfen	32.3	64.7 (10 min bei 100 °C: 64.3)
Edelstahl, mit PS-Tropfen	60.2	61.0 (10 min bei 100 °C: 20.4)
AlMn, mit PS-Fasern mit Beads	124.6	77.1
Edelstahl, mit PS-Fasern mit Beads	124.7	81.8

Tabelle 10: Kontaktwinkel von Wasser auf den verschiedenen Metalloberflächen

Die Metallbleche weisen bereits im Ausgangszustand relativ hohe Kontaktwinkel von 52° bzw. 61° auf. Zwar besitzen Metalle an sich gut von Wasser benetzbare Hochenergieoberflächen, da die Benetzbarkeit jedoch auch stark von der Rauigkeit der Oberfläche abhängt (was zum Beispiel beim Lotuseffekt ausgenutzt wird), kann

sich wie im vorliegenden Falle auch eine nur teilweise Benetzbarkeit ergeben. Die AFM-Aufnahmen der Bleche haben bereits gezeigt, dass beide Substrate raue Oberflächen besitzen.

Bei Beschichtung der Bleche mit einem PS-Film ergibt sich ein Kontaktwinkel von 99° bzw. 95°, dieser verändert sich auch durch Tempern der Proben nicht signifikant. Gegenüber den Vergleichsmessungen an einem glatten PS-Film auf einem Glassubstrat zeigt sich ein leicht erhöhter Kontaktwinkel, was durch die erwähnte Rauigkeit der Metalloberflächen zu erklären ist.

Bei Belegung der Bleche mit elektrogesponnenen Fasern bildet sich ein Kontaktwinkel von 116° bzw. 120° aus. Ähnlich wie beim Lotuseffekt führt die durch Faserbeschichtung nanostrukturierte Oberfläche zu einer weiteren Erhöhung der Hydrophobie, indem die Kontaktfläche des Tropfen mit dem Substrat verringert wird. Im Gegensatz zu den Messungen an Al₂O₃-Membranen wird dieser Effekt nicht von einer vollständigen Benetzbarkeit der Oberfläche überkompensiert.

Der Grad der Faserbelegung beeinflusst den ausgebildeten Kontaktwinkel nur geringfügig. Offenbar reicht bereits die bei der geringeren Faserbelegung durch dreiminütiges Bespinnen erzeugte Oberflächenstruktur der Substrate aus, um die Kontaktfläche zwischen Substrat und Tropfen annähernd zu minimieren.

Tempert man die Proben bei 150 °C, verringert sich der Kontaktwinkel dramatisch auf 2° bis 78°. Da das Polystyrol bei der erhöhten Temperatur auf den Substraten spreitet, wird die Oberflächenstrukturierung durch die Nanofasern dabei zerstört. Der Kontaktwinkel nähert sich wieder dem eines glatten Filmes an. Da die Faserbeschichtung nicht genug Material enthält um einen komplett geschlossenen Film auszubilden, ist der Kontaktwinkel dabei etwas geringer als bei einem glatten Film. Der an einer Probe gemessene Kontaktwinkel von nur 36° ist vermutlich auf eine Kontamination der Oberfläche durch während der Versuche eingetragene Verunreinigungen zurückzuführen.

Bespinnt man die Metallbleche nicht mit glatten, sondern beadhaltigen Fasern, wird gegenüber den glatten Fasern ein nochmals erhöhter Kontaktwinkel von 125° erhalten. Die Beads bewirken offensichtlich eine weitere hydrophobisierende Nanostrukturierung der Oberfläche. Dies deckt sich mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen zur Oberflächenhydrophobisierung durch beadhaltige elektrogesponnene Fasern [48].

Die Belegung der Substrate mit elektrogesprayten Tropfen ergab keine messbare Hydrophobisierung der Oberflächen. Hauptproblem der Beschichtung mit Tropfen ist die schlechte Haftung der Tropfen an der Oberfläche. So konnte beobachtet werden, dass die Polymertropfen von den zur Kontaktwinkelmessungen verwendeten Wassertropfen mechanisch von der Oberfläche abgelöst wurden. Auch Versuche, die Haftung durch nochmaliges Tempern der Proben zu optimieren brachten keine Verbesserung.

Die durchgeführten Experimente zur Oberflächenmodifizierung zeigen, dass sich durch Beschichtung mit Nanofasern eine Hydrophobisierung der Oberflächen der Metallbleche erreichen lässt. Der Effekt ist dabei erheblich besser als bei Beschichtung mit einem glatten PS-Film. Durch Optimierung der Fasermorphologie lassen sich Kontaktwinkel von bis zu 124° erhalten. Auf den porösen Al_2O_3 -Membranen hingegen konnte keine Hydrophobisierung der Oberflächen erreicht werden. Die Methode ist offenbar für vollständig benetzbare Substrate nicht geeignet.

Das untersuchte Modellsystem stellt nur eine Möglichkeit unter vielen dar, Oberflächen mit elektrogesponnenen Fasern zu modifizieren. So ließen sich auch die in den Abschnitten 3.2 und 3.3 untersuchten Rayleigh-Instabilitäten und Koaleszenzprozesse zur gezielten Strukturierung der Oberflächen nutzen, z.B. um Oberflächen mit regelmäßig angeordneten Tropfen zu belegen. Neben der Hydrophobisierung wäre eine solche Oberflächenmodifizierung auch zur Einstellung haptischer, optischer oder elektrischer Eigenschaften interessant.

6. Experimentaltteil

6.1. Verwendete Chemikalien

6.1.1 Polymere

Polystyrol	$M_w = 350\,000$ g/mol, Fluka $M_w = 600\,000, 819\,000, 983\,000$ g/mol, Polymer Standard Service
Polysulfon	Ultrason S 2010, BASF
Polyethersulfon	$M_w = 32\,000$ g/mol, Ultrason E 2020 P, BASF $M_w = 51\,000$ g/mol, Ultrason E 6020 P, BASF
Polyamid 6/6T	Ultramid TKR 4350, BASF
Polyamid 6	$M_w = 18\,000$ g/mol, Ultramid B 3, BASF
Poly-L-lactid	$M_w = 150\,000$ g/mol, Resomer L 210, Boehringer
Polyethylenoxid	$M_w = 900\,000$ g/mol, Fluka
Polyisopren	cis-Form, hergestellt aus natürlichem Kautschuk, Fluka
PFSA	fluorierte Polysulfonsäure, Handelsname Fumion F, Fumatech
Ultramid 1C	Mischpolyamid aus ϵ -Caprolactam, Hexamethylendiamin/ Adipinsäure und Diamindicyclohexylmethan/Adipinsäure, BASF
Ecoflex FBX 7011	statistischer Copolyester aus 1,4-Butandiol, Adipinsäure und Terephthalsäure, BASF

6.1.2 Lösungsmittel

Dimethylformamid	Reinheitsgrad 99 %, Aldrich
Trifluoressigsäure	Reinheitsgrad > 98 %, Fluka
Isopropanol	Reinheitsgrad > 99.5 %, Sigma
Dichlormethan	Reinheitsgrad für HPLC, Sigma
Ethanol	Reinheitsgrad > 99 %, Roth
Ameisensäure	Reinheitsgrad 98 bis 100 %, Merck

6.1.3 Sonstige Chemikalien

Pyridin	absolut, Fluka
Benzyl- <i>tert</i> -butylammoniumbromid	Reinheitsgrad 99 %, Aldrich
Coumarin 334	Reinheitsgrad 98 %, Aldrich
para-Cyclophan	> 99 %, Merck
Pt/C-Katalysator	DPTC 20364 Daejoo electronic materials

6.1.4 Sonstige Materialien

poröse Aluminiumoxid-Membrane	Anodisc 25, Whatman
Edelstahlbleche	Fa. Seidel
Aluminiummanganbleche	Fa. Seidel
Silizium-Wafer	Siltronic, Dopant B, Dicke 0.7 mm

6.2. Probenpräparation und Versuchsdurchführung

6.2.1 Elektrospinnen von Nanofasern

Zum Elektrospinnen der Nanofasern wurde die in [11] beschriebene Elektrospinninganlage verwendet. Die Nanofasern wurden üblicherweise auf Aluminiumfolie oder direkt auf die gewünschten Substrate gesponnen, z.B. Silizium-Waferstücke für SEM-Untersuchungen. Zur Herstellung orientierter Faservliese wurden die Fasern auf einer mit 2500 bis 3000 U/min rotierende Trommel abgeschieden. Für die Versuche zur thermischen Stabilität von Polyamid 6-Fasern wurden orientierte Fasern auch auf einem Rahmen abgeschieden wie in [39] beschrieben.

Die Durchflussraten für der Polymerlösungen während des Spinnens wurden zwischen 0.4 und 1 ml/h gewählt. Das Elektrospinnen der neuen von BASF zur Verfügung gestellten Polymere wird in Abschnitt 4.2 behandelt.

Das Elektrospinnen bereits oft versponnener und aus der Literatur bekannter Polymere wird im Folgenden kurz beschrieben.

Elektrospinnen von Polystyrol

Polystyrol ist ein weit verbreitetes Polymer und daher auch bereits sehr häufig versponnen worden. In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben zu möglichen Spinnparametern. Da PS mit vielen verschiedenen Molekulargewichten von einigen Tausend bis hin zu mehreren Millionen g/mol verfügbar ist und sich in zahlreichen verschiedenen Lösungsmittel löst, gibt es eine weite Bandbreite zugänglicher Faserdurchmesser und -morphologien.

Für die Versuche in dieser Arbeit wurde standardmäßig technisches PS mit einem Molekulargewicht von $M_w = 350\,000$ g/mol verwendet.

Elektrospinnen von Polystyrol aus Dichlormethan

Als Solvenz für die zu verspinnenden Lösungen wurde Dichlormethan gewählt, da sich PS sehr gut darin löst und weil Dichlormethan einen niedrigen Siedepunkt von nur 40 °C besitzt, so dass es während des Elektrospinnens leicht verdampfen kann. Sofern nicht explizit anders erwähnt, lagen die verwendeten Spannungen bei allen Versuchen bei ca. 20 kV. Eine Lösung von PS in Dichlormethan mit einer Konzentration von 3.5 % lässt sich zwar elektrospinnen, Fasern entstehen dabei aber kaum (Abb. 95). Die Tropfendurchmesser sind dabei extrem uneinheitlich und reichen von ca 100 nm bis zu mehreren μm .

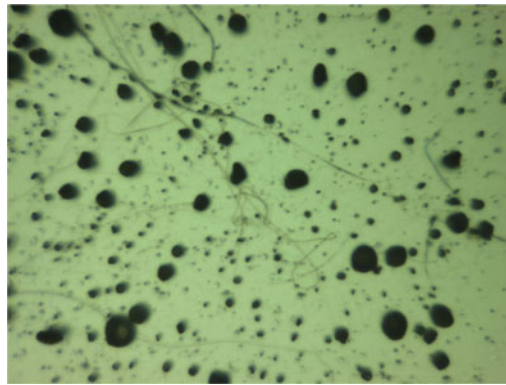


Abb. 95: Elektrospinning einer 3.5 % PS-Lösung in DCM

Bei einer Konzentration von 8 % ergeben sich im Mittel ca. 700 nm dicke Fasern die Beads von 2 bis 4 μm Durchmesser enthalten (Abb. 96). Erst bei einer Konzentration von 18 % erhält man beadfreie Fasern, die jedoch keinen runden Querschnitt aufweisen sondern eine bandartige Form besitzen. Der Durchmesser dieser Bänder beträgt 2.5 bis 4 μm (Abb. 97).

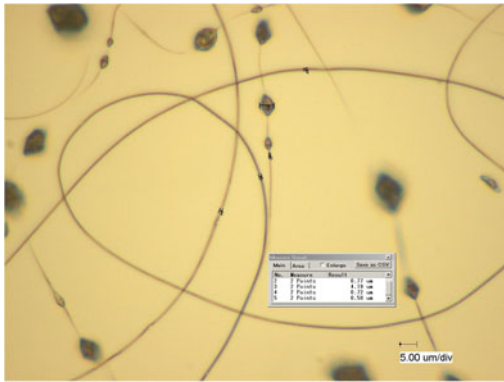


Abb. 96: PS-Fasern aus einer 8 % Lösung in DCM

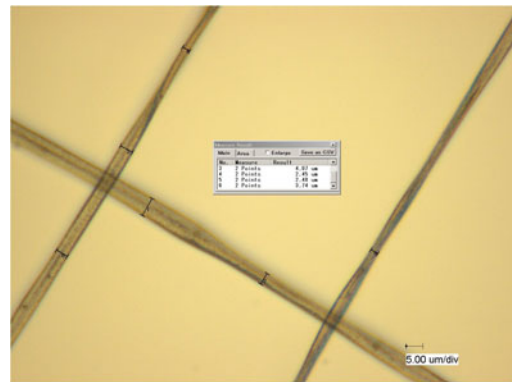


Abb. 97: PS-Bänder aus einer 18 % Lösung in DCM

Um glatte Fasern mit rundem Querschnitt zu erhalten wurde getestet, ob dies durch Zusatz eines Salzes erreicht werden kann. Ein Salz erhöht generell die Leitfähigkeit einer Lösung, bewirkt dadurch eine höhere Ladungsdichte im Jet und unterstützt dadurch die Faserbildung.

Als Salz wurde Benzyl-tert-butylammoniumbromid (BTBAB) gewählt, da es sich gut in Dichlormethan und anderen organischen Solvenzen löst. Bezogen auf die Menge des eingesetzten Polymers wurden den Lösungen immer 3 bis 4 % BTBAB beigefügt. Einige Beispiele der dabei erhaltenen Fasern sind in den Abb. 99 und 100 gezeigt. Bereits ab einer Polymerkonzentration von 3 % werden überwiegend Fasern erhalten, ab einer Konzentration von 8 % werden beadfreie Fasern erhalten. Die erhaltenen Durchmesser sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

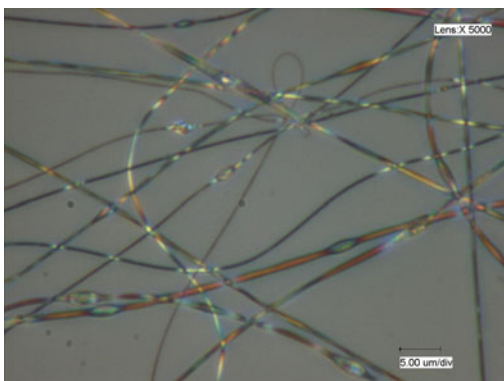


Abb. 98: PS-Fasern mit Beads aus einer 4 % Lösung in DCM mit 3 % BTBAB

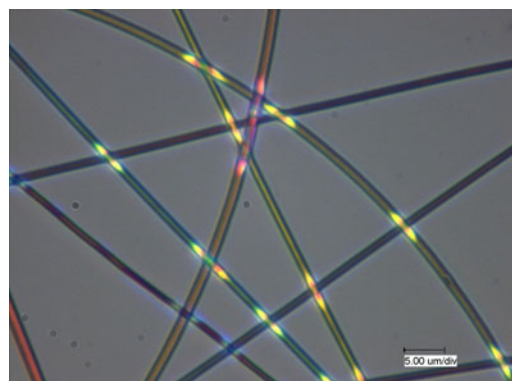


Abb. 99: PS-Fasern aus einer 8 % Lösung in DCM mit 3 % BTBAB

Polystyrolkonzentration der Lösung in DCM mit Zusatz von 3 % BTBAB	mittlerer Faserdurchmesser
3 %	300 nm (Beads: 1-2 μm)
4 %	400 nm (Beads: 1-2 μm)
6 %	550 nm (Beads: 1-2 μm)
8 %	850 nm
12 %	1 μm
15 %	1.3 μm

Tabelle 11: Abhängigkeit des Faserdurchmessers von der Polystyrolkonzentration

Elektrospinnen von Polystyrol aus Dimethylformamid

Auch Dimethylformamid (DMF) eignet sich hervorragend als Lösungsmittel zum Verspinnen von Polystyrol. Obwohl es einen sehr hohen Siedepunkt von 153 °C hat, lassen sich damit glatte und defektfreie Fasern herstellen. Gegenüber Dichlormethan besitzt es den Vorteil, dass zum Verspinnen keine Salzzugabe notwendig ist.

DMF kam als Lösungsmittel bei den Versuchen zum Verspinnen der hochmolekularen Polystyrole mit Molekulargewichten von 600 000 bis 983 000 g/mol zum Einsatz. In diesem Molekulargewichtsbereich ließen sich alle getesteten Polystyrolösungen bei 20 bis 30 kV und mit Konzentrationen zwischen 6 und 16 % zu beadfreien Fasern verspinnen. Es zeigte sich, jedoch, dass das Verspinnen der hochmolekularen PS-Standards oftmals zur Erzeugung von Bänder statt von Fasern führte, wie die SEM-Aufnahme in Abb. 100 zeigt.

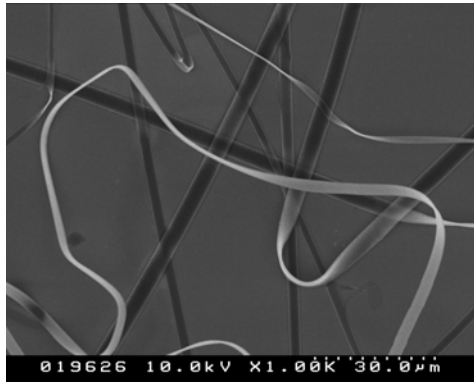


Abb. 100: Fasern aus PS mit einem MW von 983 000 g/mol, gesponnen aus einer 8 % Lösung in DMF

Während aus Polystyrol mit einem M_w von 600 000 g/mol sowohl Bänder als auch Fasern entstanden sind, wurden bei höheren Molekulargewichten fast ausschließlich Bänder erhalten. Die aus den getesteten Lösungen erhaltenen Durchmesser der Bänder bzw. Fasern sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

M_w des Polystyrols und Konzentration der Lösung in DMF	mittlerer Faser bzw. Banddurchmesser
600 000, 16%	2.5 bis 4 μm (Fasern und Bänder)
819 000, 8%	2.5 μm (Bänder)
983 000, 6 %	1.8 μm (Bänder)
983 000, 10 %	3.0 μm (Bänder)

Tabelle 12: Abhängigkeit des Faserdurchmessers von Konzentration und M_w

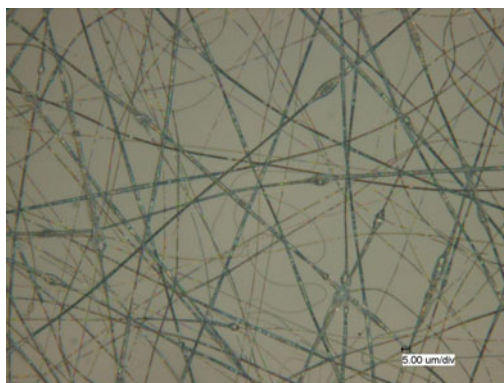
Elektrospinnen von Polyamid 6

Die Parameter zum Elektrospinnen von Polyamid 6 sind weitgehend aus der Literatur bekannt. Als Lösungsmittel zum Elektrospinnen kommt ausschließlich Ameisensäure zum Einsatz. Der wichtigste zu variierende Parameter ist daher die Polymerkonzentration, deren Einfluss auf Faserdurchmesser und Morphologie bereits ausführlich untersucht wurden [72]. Auf diese Ergebnisse wurde bei den Arbeiten zurückgegriffen, so dass hier keine eigenen Versuche zur Optimierung der Fasern notwendig waren.

Für die Untersuchungen zum Faserzerfall durch Rayleigh-Instabilitäten wurden die Fasern auf eine rahmenförmige Gegenelektrode gesponnen wie sie in [39] beschrieben wurde. Dadurch wurden die Fasern parallel ausgerichtet und sind leicht auf das gewünschte Substrat übertragbar.

Elektrospinnen von Poly-L-lactid

Auch von Poly-L-lactid sind die Spinnparameter bereits weitgehend bekannt. Es wurde in Dichlormethan gelöst und mit einer Konzentrationen von 4 % versponnen. Dabei erhält man 1 μm dicke Fasern mit einigen wenigen, spindelartigen Verdickungen mit Durchmessern von bis zu 8 μm (Abb. 101).



*Abb. 101: PLLA-Fasern mit Beads
aus einer 4 % Lösung in
Dichlormethan*

6.2.2 Herstellung von Filmen

Gasphasenabscheidung

Die PPX-Filme wurden chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von para-Cyclophan an einem Beschichter des Typs Labcoater 1 PDS 2010 von Specialty Coating Systems hergestellt. Bei einer Einwaage von 200-300 mg para-Cyclophan wurden 150 bis 250 nm dicke PPX-Filme erzeugt.

Spincoaten von Filmen

Alle weiteren Filme wurden durch Spincoaten von Polymerlösungen an einem Gerät des Typs Convac 1001 G hergestellt. Polystyrolfilme mit einer Dicke von ca. 150 nm wurden durch Spincoaten einer 1 % Lösung in Dichlormethan hergestellt. Die Polyamid 66-Filme wurden aus 2.5 % Lösung in Ameisensäure gespincoatet und sind ca. 250 nm dick. Polyamid 6-Filme mit einer Dicke von ca. 2 µm wurden aus einer 8 % Lösung in Ameisensäure erzeugt.

6.2.3 Tempern der Faserproben

Die Temperversuche wurden unter Argon-Atmosphäre in einem von M. Steinhart konstruierten Heizblock [73] durchgeführt. Die Temperatur lässt sich dabei auf 0.1 K genau einstellen. Die Proben wurden für die jeweils gewählte Temperdauer in den vorgeheizten Ofen gestellt und anschließend herausgenommen und bei Raumtemperatur abkühlen gelassen.

6.2.4 Konstruktion des Doppelrollenaufbaus

Für den Doppelrollenaufbau wurden zwei 15 cm lange Stahlrollen mit einem Durchmesser von 5 cm verwendet. Die Rollen werden von einem regelbaren Elektromotor über einen Zahnriemen gegenläufig angetrieben (Abb. 102). Die Aufhängung einer der beiden Rollen ist auf einer verschiebbaren Achse befestigt, um den Spalt zwischen den Rollen flexibel einstellen zu können. Bei den Versuchen zum Einspinnen von Fasern in eine Matrixlösung tauchten die Rollen in eine flache Schale ein die als Lösungsreservoir dienten.

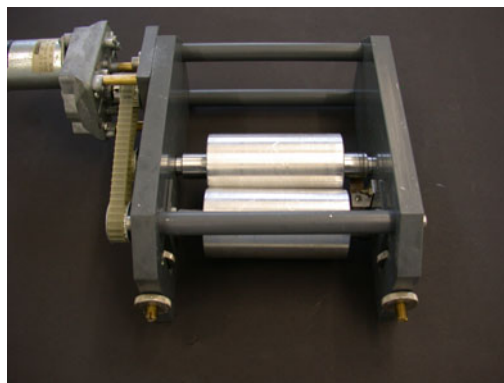


Abb. 102: Der Doppelrollenaufbau

6.3. Messverfahren und -geräte

6.3.1 optische Mikroskopie

Zur optischen Mikroskopie wurden ein Digitalmikroskop des Typs Keyence VHX 100K verwendet. Die Ausmessen der Faserdurchmesser, wurde mit dem Messprogramm des Mikroskops oder mit dem Programm ImageJ durchgeführt. Zur Bestimmung der Tropfendurchmesser und -abstände aus den Mikroskopaufnahmen wurde das Programm ImageJ verwendet. Die Analyse der Häufigkeitsverteilung und die Mittelwertbildung wurden mit dem Programm Origin durchgeführt.

6.3.2 Fluoreszenzmikroskopie

Alle fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Mikroskop des Typs Leica DMR-X angefertigt. Als Fluoreszenzfarbstoff wurde Coumarin 334 verwendet.

6.3.3 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die SEM-Aufnahmen wurden überwiegend von Michael Hellwig an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs Hitachi S-4100 angefertigt. Andere Proben wurden an einem Gerät des Typs CamScan SEM selbst vermessen.

Alle SEM-Proben wurden auf Siliziumträgern präpariert und mit einer Graphitsuspension "Leit-C nach Dr. Göke" auf den Probenträgern befestigt. Die Proben wurden vor der Untersuchung im SEM an einem Vakuumbedampfer vom Typ Edwards Auto 306 mit Gold und Kohlenstoff beschichtet.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden von Michael Hellwig an einem Transmissionselektronenmikroskop des Typs Jeol JEM 3010 angefertigt. Die Proben wurden dazu auf Probenträgern des Typs R1.2 der Firma Quantifoil präpariert.

6.3.4 Kontaktwinkelmessungen

Zur Messung der Kontaktwinkel wurde ein Gerät des Typs Krüss G 10 verwendet. Die Kontaktwinkel wurden manuell mit dem Programm Sca 20 von Data Physics bestimmt.

6.3.5 DSC

Die DSC-Messungen wurden an einem Gerät des Typs DSC 821e von Mettler Toledo durchgeführt.

6.3.6 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugungsmessungen wurden an einem Siemens Diffraktometer D 5000 vorgenommen. Zur Vermessung der Faserproben wurden ca. 2 cm breite und 5 cm lange Stücke der Nanofaservliese mit doppelseitigem Klebeband auf der Probenhalterung des Diffraktometers fixiert.

6.3.7 AFM

Alle AFM-Messungen wurden mit einem Nanosurf easyScan 2 durchgeführt. Dieses Gerät ermöglicht ausschließlich Messungen im Kontaktmodus. Die Auswertung der Scans wurde mit der zugehörigen Software Nanosurf Report durchgeführt.

6.3.8 Zug-Dehnungsmessungen

Die Zug-Dehnungsmessungen wurden mit einem Miniature materials tester (Minimat) von Polymer Laboratories durchgeführt (Abb. 103). In diesem lassen sich die mechanischen Eigenschaften kleiner Probenkörper von bis zu 5 cm Breite und 10 cm Länge bestimmen. Die maximal messbare Zugkraft beträgt 20 N. Die Messkurven wurden mit Hilfe des zugehörigen Computerprogramms gespeichert und mit der Software Origin dargestellt und ausgewertet.

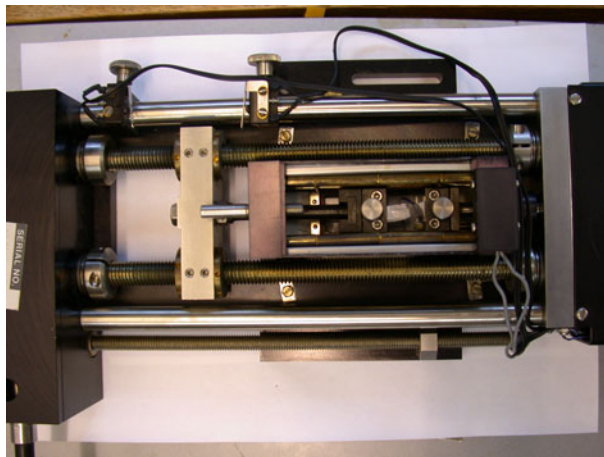


Abb. 103: Miniature materials tester von Polymer Laboratories

7. Zusammenfassung

Das Elektrosponnen von Nanofasern ist eine vielseitig anwendbare Strukturierungstechnik in der Nanotechnologie. Sie ermöglicht die Herstellung von Fasern mit Durchmessern bis hinab zu einigen Nanometern aus fast allen lös- oder schmelzbaren Polymeren. Zahlreiche Additive wie Medikamente, Katalysatoren oder Precursor-Materialien lassen sich dabei gezielt in die Fasern einbauen. Die potentiellen Anwendungsgebiete elektrogesponnener Fasern liegen unter anderem in den Feldern Medizin, Filtration, Katalyse oder Textilien. Für viele dieser Anwendungen ist es notwendig, dass die Nanofasern erhöhten Temperaturen standhalten. Beispiele dafür sind die Filtration heißer Abgase oder der Einsatz von Nanofasern zur mechanischen Verstärkung. In der Literatur finden sich jedoch praktisch keine Arbeiten, die das Verhalten elektrogesponnener Fasern bei erhöhten Temperaturen untersuchen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher zunächst mit der thermischen Stabilität von Nanofasern und analysiert die beim Tempern ablaufenden Prozesse, insbesondere Rayleigh-Instabilitäten und Koaleszenzprozessen.

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden Nanofasern aus verschiedenen Polymeren auf Glasobjektträgern getempert und anschließend mikroskopisch untersucht. Versuche an Fasern aus Polystyrol mit einem M_w von 350 000 g/mol ergaben, dass die Fasern knapp oberhalb der Glastemperatur von ca. 110 °C beginnen, Durchmesserschwankungen entlang der Fasern auszubilden. Bei 150 °C kommt es zum vollständigen Zerfall der Fasern in eine Abfolge von Tropfen. Der Mechanismus des Zerfalls entspricht qualitativ dem Modell der Rayleigh-Instabilitäten, jedoch nicht quantitativ. Hauptursache für diese Abweichungen sind Wechselwirkungen zwischen den elektrogesponnenen Fasern und dem Glassubstrat. Die gebildeten Polymertropfen können die Substratoberfläche benetzen, wodurch sie sich erheblich verformen.

Eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Tropfengrößen und -abstände mit den theoretischen Erwartungen findet man beim Zerfall von Polyamid 6-Nanofasern auf Polyamid 66-Substraten. Da sich in diesem Falle Fasermaterial und Substrat chemisch sehr ähnlich sind, ist die Wechselwirkung zwischen beiden vernachlässigbar klein. Tempert man die von Polyamid 6-Fasern auf Polyparaxylylen,

welches ebenfalls eine geringe, aber größere Wechselwirkung zwischen Substrat und Fasern aufweist, zeigen sich bereits größere Abweichungen zwischen den Berechnungen und den gemessenen Werten. Auf Glassubstraten wird die Ausbildung von Rayleigh-Instabilitäten weitgehend, auf Silizium sogar vollständig zugunsten der Benetzung der Oberfläche unterdrückt und es erfolgt kein kompletter Zerfall der Fasern zu Tropfen mehr.

Versuche zur thermischen Induzierung von Koaleszenzprozessen zwischen den Fasern ergaben, dass die Fasern beim Tempern an den Kreuzungsstellen miteinander verschmelzen und sich dabei vollständig durchdringen. Durch geeignete Wahl der Temperbedingungen ist es möglich, gezielt Koaleszenzprozesse zu induzieren, ohne dass gleichzeitig Rayleigh-Instabilitäten einsetzen. Dadurch lässt sich eine mechanische Vernetzung der Fasern miteinander erreichen, die für zahlreiche Anwendungen bei denen die mechanische Stabilität der Nanofaservliese von Bedeutung ist.

In einem zweiten Teil der Arbeit wurden einige ausgewählte Anwendungen untersucht, bei denen die thermische Stabilität der Fasern von besonderer Bedeutung ist. Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf dem Einsatz von elektrogesponnener Fasern zur mechanischen Verstärkung einer Polymermatrix.

Zunächst wurden die mechanischen Eigenschaften elektrogesponnener Nanofaservliese aus von BASF Verfügung gestelltem Polyethersulfon und Polyamid 6/6T untersucht. Dabei zeigte sich, dass sowohl das Young-Modul als auch die Reißfestigkeit der Nanofaservliese erheblich schlechter sind als im Bulkmaterial. Der Grund dafür ist die mangelhafte Orientierung der Fasern innerhalb der Vliese. Bei Verstreckung der Vliese wird zu jedem Zeitpunkt immer nur der Bruchteil der Fasern gedehnt, der auch in Zugrichtung ausgerichtet ist.

Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass Nanofaservliese zur Verstärkung von Polymeren eher ungeeignet sind. Versuche zur Verstärkung von Polyamid 6 durch Polyethersulfon-Fasern bestätigten dies. Das Einbetten der Nanofaservliese bewirkte stattdessen eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Ein besserer Effekt ist von einzelnen, in der Matrix verteilten Nanofasern zu erwarten. Um eine solche Verteilung zu erreichen, wurden mehrere Ansätze untersucht.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung einzelner Faserabschnitte besteht darin, elektrogesponnene Vliese durch rotierende Klingen unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zu zerkleinern. Aus Polyamid 6/6T-Vliesen ließen sich auf diese Weise in

Ethanol dispergierte Faserabschnitte erhalten. Die Schnittfasern konnten in eine Matrix eingearbeitet werden, indem die Dispersion mit Ultramid 1C, einem in Ethanol löslichen Mischpolyamid von BASF, in einem Miniknetter verarbeitet wurde. Die Vereinzelung der Fasern bleibt dabei überwiegend erhalten, es konnten jedoch auch einige Faseragglomerate in der Matrix gefunden werden. Zug-Dehnungsmessungen des Komposits belegen, dass die mechanischen Eigenschaften der Fasern bereits bei einem geringen Beladungsgrad von 3 % auf die Matrix übertragen werden. Eine Verstärkung ergab sich jedoch nicht, da das Fasermaterial nur eine marginal bessere Festigkeit als die Matrix aufweist.

Ein weiterer Ansatz eine homogene Verteilung einzelner Fasern in einer Matrix zu erreichen besteht darin, die Nanofaservliese einer Matrix beim Extrudieren beizumischen. Um die Dispergierbarkeit der Fasern zu optimieren, wurde ein anhydridfunktionalisierten Polyethersulfons verwendet, welches sich bei hohen Temperaturen chemisch an das Matrixpolymer binden kann. Zudem wurde ein so genannter Masterbatch hergestellt, in dem die Faservliese bereits vor der eigentlichen Verarbeitung durch Extrusion in die Matrix eingebettet werden. Mit Hilfe dieses Ansatzes konnte eine gleichmäßige Verteilung vereinzelter Nanofasern in der Matrix und eine gute Anbindung der Fasern erreicht werden. Die Auswertung von Zug-Dehnungsmessungen der Komposite belegen dies. Auch hierbei konnte eine Übertragung der mechanischen Eigenschaften der Nanofasern auf die Matrix erreicht. Da die verwendeten Nanofasern kein signifikant höheres Modul besitzen als die Matrix, konnte jedoch wiederum kein Verstärkungseffekt erzielt werden.

Ein weiteres potentiell Anwendungsgebiet elektrogewebener Fasern liegt in der Optimierung von Brennstoffzellen. Durch Elektrospinnen protonenleitfähiger Fasern lässt sich die reaktive Oberfläche der Polymerelektrolytmembran erhöhen. Dazu wurde im Rahmen der Arbeit ein Verfahren entwickelt, fluoridierte Polysulfonsäure zu glatten Nanofasern von 200 nm Durchmesser zu verspinnen. Auch die Effizienz des Katalysatoreinsatzes konnte verbessert werden, indem eine dünne Katalysatorschicht durch Elektrospraying des Platin-Katalysators aufgebracht wurde.

In weiteren Versuchen wurde die Hydrophobisierung von Metall- bzw. Metalloxidoberflächen durch Beschichtung mit Nanofasern untersucht. Auf porösen Aluminiumoxidsubstraten bewirkt die Belegung mit Nanofasern keine Hydrophobisierung der Oberfläche. Die Triebkraft zur Benetzung des Substrates ist

diesem System so hoch, dass die Wassertropfen in den Zwischenräumen der Fasern spreiten.

An Edelstahl- bzw. Aluminiumoberflächen konnte gezeigt werden, dass die Belegung der Oberfläche mit Polystyrol-Nanofasern den Kontaktwinkel gegenüber dem Ausgangsmaterial von 60° auf bis zu 125° erhöhen kann. Dies ist auf eine Nanostrukturierung der Oberflächen durch die elektrogesponnenen Fasern zurückzuführen. Eine weitere Optimierung der Oberflächenmodifizierung ließe sich durch die gezielte Ausnutzung von Rayleigh-Instabilitäten und Koaleszenzprozessen erreichen.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Nanofasern bei erhöhten Temperaturen Rayleigh-Instabilitäten, Koaleszenz- und Benetzungsprozessen unterworfen sind, die zueinander im Konkurrenz stehen und je nach Temperaturbedingungen, Fasermaterial und Substrat unterschiedlich stark zum Tragen kommen. Am Beispiel der Vernetzung von Nanofaservliesen und der Oberflächenmodifizierung konnte gezeigt werden, dass diese Prozesse auch gezielt zur Strukturbildung nutzbar sind. Zudem wurden zur Anwendung von Nanofasern in der mechanischen Verstärkung Methoden entwickelt, einzelne Nanofasern in einer Matrix gleichmäßig zu dispergieren.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Bildung und Forschung; *Nanotechnologie erobert Märkte*, www.bmbf.de/pub/nanotechnologie_erobert_maerkte.pdf, **2004**.
- [2] Richard Feynman; *There's plenty of room at the bottom*, <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>, **1959**.
- [3] Binning G., Rohrer H., Geber C., Weibel E.; *Physical Review Letters* **1982**, 49, 57.
- [4] Binnig G., Quate C.F., Geber C. ; *Physical Review Letters* **1986**, 56, 930.
- [5] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.; *Nature* **1985**, 318, 162.
- [6] Iijima S.; *Nature* **1991**, 354, 56.
- [7] Doshi J., Reneker, D.H.; *Journal of electrostatics* **1995**, 35, 151.
- [8] Reneker D.H., Chun I.; *Nanotechnology* **1996**, 7, 216.
- [9] Zachariades A.E., Porter R.S., Doshi J., Srinivasan G., Reneker, D.H.; *Polymer News* **1995**, 20, 206.
- [10] Li D., Xia Y.; *Advanced Materials* **2004**, 16, 1151.
- [11] Greiner A., Wendorff J.H.; *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 5670.
- [12] Morales M.E., Balogh A.G., Cornelius T.W., Neumann R., Trautmann C.; *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 5337.
- [13] Formhals A.; US Patent 1975504, **1934**.
- [14] Formhals A.; US Patent 2116942, **1938**.
- [15] Formhals A.; US Patent 2160962, **1939**.
- [16] Formhals A.; US Patent 2187306, **1940**.
- [17] Formhals A.; US Patent 2323025, **1943**.
- [18] Formhals A.; US Patent 2349950, **1944**.
- [19] Baumgarten P.K.; *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, 36, 71.

- [20] Chase G.G., Reneker D.H.; *Fluid/Particle Separation Journal* **2004**, 16, 105.
- [21] Shutov A.A., Astakhov E. Yu; *Technical Physics* **2005**, 51, 1093.
- [22] Li W., Laurencin C.T., Caterson E.J., Tuan R.S., Ko F.K.; *Journal of Biomedical Materials Research* **2002**, 60, 613.
- [23] Lim T.C., Kotaki M., Yong T.K.J., Yang F., Fujihara K., Ramakrishna S.; *Materials Technology* **2004**, 19, 20.
- [24] Dabney S.E.; Dissertation, The University of Akron, **2002**.
- [25] Kim J., Reneker D.H.; *Polymer Composites* **1999**, 20, 124.
- [26] Bergshoef M.M., Vancso G.J.; *Advanced Materials* **1999**, 11, 1362.
- [27] Bowlin G.L., Simpson D.G., Wnek G.; US Patent 2003207638, **2003**.
- [28] Lee S., Obendorf S.K.; *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 3430.
- [29] Dersch. R; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [30] Taylor G.I.; *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **1964**, 258, 383.
- [31] Reneker D.H., Yarin A.L., Fong H., Koombhongse S.; *Journal of Applied Physics* **2000**, 87, 4531.
- [32] Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., Rutledge G.C.; *Polymer* **2001**, 42, 9955.
- [33] Ramakrishna, S., Fujihara K., Teo, W., Lim, T., Ma Z.; *An Introduction to Electrospinning And Nanofibers*, World Scientific Publishing, Singapore, **2005**.
- [34] Fong H., Reneker D.H.; *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1999**, 37, 3488.
- [35] Becker M.; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [36] Bognitzki M., Czado W., Frese T., Schaper A., Hellwig M., Steinhart, M., Greiner A., Wendorff, J.H.; *Advanced Materials* **2001**, 13, 70.
- [37] Casper C.L., Stephens J.S., Tassi N.G.; *Macromolecules* **2004**, 37, 573.
- [38] Vogt M., Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [39] Dersch R., Liu T.Q., Schaper A., Greiner A., Wendorff J.H.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, 545.

- [40] Li D., Wang Y, Xia Y.; *Advanced Materials* **2004**, 16, 361.
- [41] Chen Z., Foster M.D., Zhou W, Fong H., Reneker D.H.; *Macromolecules* **2001**, 34, 6156.
- [42] Pedicini A., Farris R.J.; *Polymer* **2003**, 44, 6857.
- [43] Gu S., Wu Q., Ren J., Vancso G.J.; *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 716.
- [44] Universität Ulm; *Praktikumsscript*, www.uni-ulm.de/oc3/v27.pdf, **2002**.
- [45] Nutsch G.; *Skript zum Komplexpraktikum Oberflächentechnik*, <http://plasmaserver.e-technik.tu-ilmenau.de/webseiten/fgpot/lehre/POT4-Anleitung2002.pdf>, **2002**.
- [46] Barthlott W., Neinhuis C.; *Planta* **1997**, 202, 1.
- [47] Barthlott W., Neinhuis C.; *Biologie in unserer Zeit* **1998**, 28, 314.
- [48] Greiner A., Agarwal S., Bognitzki M., Horst S.; Deutsche Patentanmeldung PCT/DE2006/000334, **2006**.
- [49] Plateau J. A.F.; *Statique Experimentale et Theorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moleculaires*. Gauthier-Villars, Paris, **1873**.
- [50] Lord Rayleigh; *Proceedings of the London Mathematical Society* **1878**, 10, 4.
- [51] Lord Rayleigh; *Philosophical Magazine* **1892**, 34, 145.
- [52] Tomotika S.; *Proceedings of the Royal Society* **1935**, 150, 322.
- [53] Taylor G.I., Hrsg. Batchelor G.K.; *The Scientific Papers of G.I. Taylor*. Cambridge University. Press, Cambridge, **1962**.
- [54] Lin S.P., Reitz R.D.; *Annual Reviews of Fluid Mechanics* **1998**, 30, 85.
- [55] Nichols FA., Mullins, W.W.; *Transactions of the Metallurgic Society of AIME* **1965**, 233, 1840.
- [56] Park J., Suh, Seo S., Lee H.H.; *Journal of Chemical Physics* **2006**, 124, 214710.
- [57] Lars Roentzsch, <http://www.roentzsch.org/Rayleigh/index.html>, **2006**.
- [58] Rhoa K.S., Jeongb L., Leea G., Seod B., Parka Y.J., Honge S., Roha S., Choa J.J., Parkb W., Mina B.; *Biomaterials* **2006**, 27, 1452.

- [59] Yao W., Maris H., Pennington P., Seidel G.; *Physical Review E: Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics* **2005**, 71, 016309.
- [60] Leal, L.G.; *Physics of Fluids* **2004**, 16, 1833.
- [61] Placke D., Greiner A., Wendorff J.H.; Mechanical crosslinking of electrospun polymer nanofibers via coalescence, *Polymer Engineering Science*, submitted.
- [62] Halpin J.C., Kardos J.L.; *Polymer Engineering Science* **1976**, 16, 344.
- [63] Roylance D.; *Stress-strain curves*,
<http://web.mit.edu/course/3/3.11/www/modules/ss.pdf>, **2006**.
- [64] BASF AG; *Tensile Properties of Semi-Crystalline Thermoplastics* ,
<http://www.basf.com/PLASTICSWEB/displayanyfile?id=0901a5e18000>, **2005**.
- [65] Blinne G., Baierweck P., Götz W., Kopietz M.; *Kunststoffe* **1989**, 79, 814.
- [66] Naira P.K, Cardosob J., Gomez Dazaa O., Naira M.T.S.; *Thin solid films* **2001**, 401, 243.
- [67] <http://de.wikipedia.org/wiki/Masterbatch>.
- [68] Grove W.R.; *Philosophical Magazine and Journal of Science* **1842**, 21, 417.
- [69] Grove W.R.; *Proceedings of the Royal Society* **1843**, 268-78, 346-54, 422-432.
- [70] Ostwald W.; *Zeitschrift für Elektrochemie* **1894**, 1, 122.
- [71] Bacon F.T.; *BEAMA Journal* **1954**, 6, 61.
- [72] Holzmeister A.; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [73] Steinhart M.; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2003**.

9. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AFM	Rasterkraftmikroskopie
BTBAB	Benzyl-tert-butylammoniumbromid
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
GDL	Gasdiffusionsschicht
MEA	Membranen-Elektroden-Schicht
M_w	Molekulargewicht
PA 6	Polyamid 6
PA 66	Polyamid 66
PA 6/6T	Polyamid 6/6T
PAN	Polyacrylnitril
PEO	Polyethylenoxid
PES	Polyethersulfon
PEM-FC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
PFSA	fluorierte Polysulfonsäure
PLLA	Poly-L-lactid
PPX	Polyparaxylylen
PS	Polystyrol
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure

10. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir im Laufe meiner Arbeit hilfreich zur Seite gestanden haben.

Herrn Prof. Wendorff danke ich für die vielseitige Aufgabenstellung und seine uneingeschränkte Unterstützung während meiner gesamten Arbeit.

Herrn Prof. Greiner danke ich für die Übernahme des Koreferates und die stets gute Zusammenarbeit zwischen den Arbeitskreisen Greiner und Wendorff.

Evgueni Klimov, Walter Heckmann und Martin Weber von der BASF AG danke ich für die Bereitstellung von Materialien und Arbeitszeit, die Durchführung zahlreicher Experimente und Messungen und für die gute Zusammenarbeit im Laufe der Kooperation.

Marcel Thieme danke ich für die Hilfe beim Schneiden der Nanofasern und bei den fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen. Michael Hellwig danke ich für die Anfertigung von SEM- und TEM-Aufnahmen und Dr. Frank Noll für die Anfertigung von AFM-Aufnahmen. Bei Walter Kröschel, Friedbert Bepperling und den Werkstätten bedanke ich mich für den Bau des Doppelrollenaufbaus und der Elektrospeinnlagen.

Dank gebührt auch meinen Vertiefern Christoph Hellmann, Nina Hillesheim, Christine Brinkmann, Noa Klara Hangaly und Michaela Grau für ihre Unterstützung bei zahlreichen Experimenten.

Danken möchte ich auch allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute und freundschaftliche Atmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe. Besonders danke ich Michael Stasiak für seine Ratschläge zum Elektrospeinnen, Daniel Hussain für die Hilfe bei SEM-Messungen und Roland Dersch und Markus Rudisile für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Stefanie Schlitt danke ich für gemeinsame Zeit, ihre aufmunternde Unterstützung, das mehrfache Korrekturlesen meiner Arbeit und einfach für alles.

Meiner Familie möchte ich dafür danken, dass sie mich immer nach Kräften unterstützt und mir ein sorgenfreies Studium ermöglicht haben.